

Eigenschaften thermotroper Flüssigkristalle im Terahertz-Frequenzbereich

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. Nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg



vorgelegt von

Marco Reuter

aus

Hünfeld

Marburg (Lahn), 2015

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
angenommen am: 14.01.2016
Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Koch
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Parak
Tag der mündlichen Prüfung: 18.01.2016
Hochschulkennziffer: 1180

Für meine Familie

Danksagung

Flüssigkristalle sind heutzutage in fast allen Haushalten zu finden. Der Durchbruch der heutigen Generationen von Flachbildschirmen gelang durch die Verwendung von Flüssigkristallen in schaltbaren Elementen. Die Nutzung des Terahertz-Frequenzbereichs im privaten oder industriellen Umfeld steht dazu vergleichsweise in den Anfängen. Hier können Flüssigkristalle einen großen Beitrag liefern, diesen Bereich des elektromagnetischen Spektrums für Anwendungen interessant zu machen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Untersuchung der Eigenschaften von Flüssigkristallen im Terahertz-Frequenzbereich. Die Ergebnisse entstanden während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Professor Martin Koch am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg.

Danken möchte ich zuallererst herzlichst meinem Doktorvater, Prof. Martin Koch, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, seine Betreuung und Unterstützung. Er hat mich gefördert, neben dem Hauptaugenmerk auf der Flüssigkristallforschung im Terahertz-Frequenzbereich, in verschiedene Forschungsgebiete seiner großen Arbeitsgruppe Einblick zu erhalten und hat damit meine fachliche Entwicklung stark erweitert. Dankbar bin ich ebenfalls für die Möglichkeit, auf verschiedenen internationalen Konferenzen, bis hin nach Australien, meine Forschungsergebnisse präsentieren zu können. Durch die verantwortungsvolle Übertragung der Verwaltung der Drittmittelprojekte der Arbeitsgruppe konnte ich nicht nur meinen wissenschaftlichen Horizont erweitern, sondern bekam einen tiefgreifenden Einblick in die Strukturen der Wissenschaftsförderung.

Für den Vorsitz des Prüfungsausschusses möchte ich mich bei Herrn Prof. Sergei Baranovski recht herzlich bedanken. Ebenfalls gilt mein Dank Herrn Prof. Wolfgang Parak für die Übernahme der verantwortungsvollen Aufgabe des Zweitgutachters und Herrn Prof. Martin Hofmann von der Ruhr-Universität Bochum für seine Funktion als Prüfer.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wären nicht möglich gewesen ohne entsprechendes Probenmaterial. Dafür danke ich recht herzlich der Arbeitsgruppe von Prof. Roman Dabrowski und Dr. Przemek Kula von der Military University of Technology in Warschau. Besonderen Dank den Doktoranden Jakub Herman und Olga Chojnowska für die aufwendige Synthese der Flüssigkristalle und den Einblick in die zugrundeliegenden chemischen Hintergründe.

Ich bedanke mich bei Prof. Peter Uhd Jepsen und seiner Arbeitsgruppe an der Technical University of Denmark in Lyngby für die Möglichkeit Flüssigkristalle an einem Breitband-Terahertz-Spektrometer durchzuführen. Für den Support an den Spektrometern vor Ort gilt mein Dank speziell Tianwu Wang und Pernille Klarskov Pedersen. Die Messungen des Kerr-Effekts erfolgten am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in der Arbeitsgruppe von Prof. Dmitry Turchinovich. Diesem und seinem Mitarbeiter Dr. Zoltan Mics danke ich für die fachlichen Diskussionen und die Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Ingo Dierking von der University of Manchester für die Weitergabe seines großen Wissens auf dem Gebiet der Flüssigkristallforschung und die Unterstützung in der Polymerstabilisierung von Flüssigkristallen. Dr. Vineet Gupta von der University of Lucknow in Indien gilt mein Dank für die Durchführung der Rechnungen an Flüssigkristallen zur Bestimmung der zugrundeliegenden Absorptionsmechanismen.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Martin Koch möchte ich mich zuerst bei meinem Vorgänger Nico Vieweg für die Unterstützung vor allem in der Anfangsphase meiner Promotionszeit bedanken. Die von ihm durchgeführten Messungen an Flüssigkristallen im Terahertz-Frequenzbereich haben mir als gute Grundlage gedient, um weitere interessante Aspekte zu erkennen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden konnten. Nicht weniger gilt mein Dank Bernd Fischer, der mir als externer Habilitand der Arbeitsgruppe bei vielen wichtigen wissenschaftlichen Fragestellungen behilflich sein konnte. Ich danke Kristian Altmann für die gemeinsamen Messungen an polymerstabilisierten Flüssigkristallen, Amin Soltani sowie unserem Bachelorstudenten Danny Fröhlich für die gemeinsamen Messungen von Flüssigkristallen an einem Terahertz-Aufbau in ATR-Geometrie und Stefan Busch für die Unterstützung bei Softwareproblemen mit dem Teralyzer. Weiterhin bedanke ich mich recht herzlich bei meinen Bürokollegen David Jahn und Ralf Gente, sowie den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Jahn Balzer, Arash Rahimi-Iman, Gunter Urbasch, Thorsten Probst, Steffen Schumann, Stefan Sommer, Christoph Möller, Ajanth Velauthapillai, Norman Born, Marina Gerhard, Sina Lippert, Michael Drexler, Ronja Woscholski, Fan Zhang, Khaled Shakfa, Dalia Al Nakdali, Mahmoud Gafaar, denjenigen, welche mich während meiner Diplomarbeit auf meinen ersten Schritten in der Experimentalphysik begleitet haben, Sangam Chatterjee, Steffen Wietzke, Alexej Chernikov, Niko Köster, Tilmann Jung, Kapil Kohli, Benjamin Ewers und den ehemaligen der Arbeitsgruppe Christian Jansen, Benedikt Scherger, Ole Peters, Matthias Stecher, Maik Scheller, Bernd Heinen, Michael Schwerdtfeger, Claudia Goy und Matthias Wichmann.

Der Arbeitsalltag eines Experimentalphysikers ist geprägt von der Verwendung vieler verschiedener mechanischer und elektronischer Komponenten. Deshalb möchte ich mich ganz herzlich bei Rüdiger Rink für die zahlreichen Verbesserungsvorschläge und Zeichnungen der mechanischen Bauteile, hervorzuheben sei hier die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Temperaturzelle, bedanken. Für die präzise Umsetzung danke ich der Feinmechanik-Werkstatt um Hermann Günther und Rainer Täubner. Die verwendete Hochspannung zur Ausrichtung der Flüssigkristalle bedarf besonderer Vorsicht, hier gilt mein Dank der Elektronikwerkstatt um Matthias Born und Carsten Schindler, welche meine Laborzeit sicherer gestalteten.

Großer Dank auch an Maya Strobel und Anne Ehlers im Sekretariat der Arbeitsgruppe, sowie Annegret Webel in der Verwaltung des Fachbereichs für die tatkräftige Hilfe bei vielen Verwaltungsangelegenheiten.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlichst bei meiner Familie, besonders meinen Eltern und meiner Freundin Juliane, für die uneingeschränkte Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen Flüssigkristalle.....	5
2.1	Flüssigkristalline Phasen	7
2.1.1	Nematische Phase	8
2.1.2	Smektische Phasen	9
2.1.3	Hexatische Phasen und weiche Kristalle	10
2.2	Chiralität	10
2.2.1	Blaue Phasen.....	11
2.3	Dielektrische Anisotropie und Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle.....	12
2.4	Optische Eigenschaften kalamitischer Flüssigkristalle	14
2.4.1	Displaytechnologie	15
3	Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich	17
3.1	Typische Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich	17
3.2	Schaltbare THz-Bauelemente	21
3.2.1	Phasenschieber.....	22
4	Experimentelle Methoden	27
4.1	Verwendete THz-Systeme	27
4.1.1	Terahertz-Zeitbereichsspektrometer	27
4.1.2	System zur Erzeugung breitbandiger THz-Strahlung.....	30
4.1.3	System zur Erzeugung starker THz-Felder.....	32
4.2	THz-Polarisatoren.....	34
4.3	Datenauswertung	38
4.3.1	Algorithmus	39
4.3.2	Mehrschichtsysteme	42
4.3.3	Messunsicherheiten und Datenaufbereitung.....	45
4.4	Elemente zur Flüssigkristallcharakterisierung.....	48
4.4.1	Aufbau der Flüssigkristallküvetten.....	48
4.4.2	Fenstermaterialien	49
4.4.3	Spannungsversorgung zur Ausrichtung der Flüssigkristalle	52
4.4.4	Temperaturzelle und deren Ansteuerung.....	53
5	THz-Spektroskopie an Flüssigkristallen.....	55

5.1	Systematische Änderung der Endgruppe	55
5.2	Änderung der Kernstruktur	62
5.3	Mischung von Flüssigkristallen	65
6	Breitband THz-Messungen an Flüssigkristallen	73
7	Phasenübergänge in Flüssigkristallen	83
8	Der durch THz-Strahlung induzierte Kerr-Effekt in Flüssigkristallen	93
9	Flüssigkristalle für Anwendungen	103
9.1	Hochdoppelbrechende Flüssigkristalle	103
9.2	Frequenzabhängig schaltbare Flüssigkristalle	111
9.3	Polymerstabilisierte Flüssigkristalle	116
10	Zusammenfassung	123
11	Summary	125
	Literaturverzeichnis	129
	Liste der Veröffentlichungen	129
	Wissenschaftlicher Werdegang	153

1 Einleitung

„Man hat mir wohl die Frage gestellt, ob sich die kristallin-flüssigen Substanzen technisch verwerten lassen? Ich sehe keine Möglichkeit dazu.“

Dieses Urteil über Flüssigkristalle stammt von dem deutschen Chemiker Prof. Daniel Vorländer aus dem Jahre 1924 [1]. Mag die zukünftige Entwicklung zu der damaligen Zeit nicht abzusehen gewesen zu sein, so muss diese Aussage heutzutage sicherlich revidiert werden. Flüssigkristalle haben, wenn auch nicht immer sofort offensichtlich, Einzug in das tägliche Leben erhalten. In der Displaytechnologie stellen sie eine wichtige Kernkomponente dar und lassen sich somit über Fernseher, Computerbildschirme, Tablets, Smartphones oder Armbanduhren in nahezu allen Haushalten finden.

Dieses Zitat und auch die Geschichte der Flüssigkristalle von der ersten Entdeckung durch Friedrich Reinitzer im Jahr 1888 [2] über die Entwicklung erster Bildschirme Anfang 1970 [3] bis zur Übernahme der Vorherrschaft von Flüssigkristallbildschirmen im Fernsehsegment Anfang des 20ten Jahrhunderts zeigt jedoch sehr wohl, dass ein langer Weg von Nöten sein kann, bis sich eine Technologie auf dem Markt etabliert. Viele grundlegende Untersuchungen und auch theoretische Modelle waren notwendig, um die Eigenschaften der Flüssigkristalle zu verstehen und den Weg für die heutigen Anwendungen zu ebnen [4].

So hat sich herausgestellt, dass Flüssigkristalle einerseits fließende Eigenschaften besitzen, andererseits eine gewisse Ordnung aufzeigen [5]. Eine optische Anisotropie ist sichtbar und aufgrund der Fluidität ist eine Umorientierung der Flüssigkristallmoleküle beispielsweise durch elektrische Felder relativ leicht zu bewerkstelligen. Diese beiden Phänomene bilden die Grundlage für die Verwendung von Flüssigkristallen in der Displaytechnologie [6]. Erkannt wurden sie jedoch durch eine Vielzahl an grundlegenden spektroskopischen Untersuchungen im optischen als auch im niederfrequenten Spektralbereich.

Im Terahertz (THz)-Frequenzbereich, welcher üblicherweise Frequenzen von 0,3 THz bis 10 THz beinhaltet, ist die Untersuchung von Flüssigkristallen noch nicht allzu weit fortgeschritten. Zurückzuführen ist dies sicherlich auf die recht späte Zugänglichkeit dieses spektralen Fensters, weshalb früher häufig von der THz-Lücke gesprochen wurde. Im Forschungsumfeld kann diese mittlerweile als geschlossen betrachtet werden, jedoch fehlt bisher der Durchbruch der THz-Technologie im betrieblichen oder auch privaten Umfeld. Im Vergleich zu den Anfängen in der Flüssigkristallforschung scheint es jedoch für die Durchsetzung der THz-Technologie eine wesentlich größere Hoffnung zu geben. Potentielle Anwendungsfelder in der industriellen Prozessüberwachung oder auch im Kommunikationssektor sind bereits Teil aktiver Forschung [7]. Benötigt werden hierbei neben entsprechenden Sendern und Empfängern Elemente, welche die erzeugte THz-Strahlung lenken oder manipulieren können. Hierzu sind neben statischen Elementen schaltbare Bauteile von Nöten, in welchen Flüssigkristalle als Basismaterial eine naheliegende Möglichkeit darstellen und großes Potential bieten [8]. Die Untersuchung grundlegender Eigenschaften von

Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich ist dafür essentiell, sodass die vorliegende Arbeit sich im Wesentlichen mit diesem Themengebiet beschäftigt. Weiterhin werden aber auch Möglichkeiten aufgezeigt, die es ermöglichen, durch eine geschickte Manipulation der Flüssigkristalle schaltbare Elemente zu optimieren.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

Das Kapitel 2 befasst sich zunächst mit den Grundlagen und Eigenschaften von Flüssigkristallen. Der „vierte“ Aggregatzustand wird vorgestellt und die verschiedenen möglichen flüssigkristallinen Phasen erläutert. Weiterhin wird das bereits gut analysierte Verhalten von Flüssigkristallen unter dem Einfluss statischer oder niederfrequenter elektrischer Felder behandelt und die wesentlichen optischen Eigenschaften herausgearbeitet. Ein kurzer Einblick in die Anfänge der Displaytechnologie rundet das Kapitel ab.

Anschließend folgt der Wechsel in den THz-Frequenzbereich. Hier werden zunächst in Kapitel 3 die bisher erfolgten ersten Untersuchungen von Flüssigkristallen vorgestellt. Dabei werden die wesentlichen Materialparameter zur Charakterisierung von Flüssigkristallen im THz-Frequenzspektrum beschrieben und ein Überblick über die bisher untersuchten Flüssigkristalle gegeben. Nicht nur grundlegende Untersuchungen sind für eine Etablierung der THz-Technologie von Nöten, sondern der Anwendungsbezug ist genauso ausschlaggebend. Aus diesem Grund folgt im Unterkapitel 3.2 eine Vorstellung der bisher demonstrierten oder vorgeschlagenen schaltbaren Bauteile und ein Phasenschieber wird exemplarisch näher erläutert, um wesentliche Anforderungen an Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich darzulegen.

In Kapitel 4 werden die verschiedenen THz-Systeme erläutert, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Flüssigkristalle genutzt worden sind. Weiterhin werden die verwendeten THz-Polarisatoren vorgestellt, welche eine lineare Polarisation der THz-Strahlung gewährleisten sollen, da diese für die Auswertung unabdingbar ist. Es folgt eine Beschreibung des Algorithmus zur Auswertung der gewonnenen Messergebnisse, mit dessen Hilfe die Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich bestimmt werden. In diesem Kapitel wird weiterhin der Aufbau der benötigten Küvetten erläutert und deren Charakterisierung im THz-Frequenzbereich vorgenommen. Dies ist notwendig, um verwertbare Ergebnisse in der Datenauswertung zu gewährleisten. Das Kapitel wird durch die Beschreibung der Spannungsversorgung zur elektrischen Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle und der verwendeten Temperaturzelle zum Aufheizen der Flüssigkristalle in die entsprechenden Phasen vervollständigt.

Die spektroskopisch neu gewonnenen Erkenntnisse über die Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich werden in Kapitel 5 nach unterschiedlichen Gesichtspunkten dargestellt. Einerseits werden die Auswirkungen einer systematischen Änderung der Endgruppe eines Flüssigkristallmoleküls in den THz-Eigenschaften analysiert, andererseits wird demonstriert, wie sich durch eine Manipulation der Kernstruktur die THz-Materialparameter ändern können. Diesen sehr stark grundlagenbehafteten Betrachtungen folgt die Untersuchung

eines Mischungsverhältnisses aus zwei Flüssigkristallen, was später in Anwendungen bedeutsam wird, um Flüssigkristalle mit spezifischen Anforderungen herzustellen.

Die vorgestellten Ergebnisse von Untersuchungen an Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich zeigen häufig lediglich spektrale Informationen in dem eingeschränkten Frequenzbereich bis 4 THz. Dies erschwert die Bestimmung der zugrunde liegenden Mechanismen, da meist nur wenige spektrale Features zu sehen sind oder diese nur ansatzweise erfasst werden. Mit dem in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Spektrometer ist es möglich, den Frequenzbereich bis 15 THz zu erfassen und auszuwerten, sodass in Kapitel 6 Flüssigkristalle über einen breiten Spektralbereich untersucht werden und die gewonnenen Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie verglichen werden können. Dies ermöglicht eine Zuordnung einiger auftretender Absorptionsmaxima im THz-Frequenzbereich zu intramolekularen Schwingungsmoden.

Die am häufigsten untersuchte flüssigkristalline Phase im THz-Frequenzbereich ist sicherlich die nematische Phase. Diese findet hauptsächlich aufgrund ihrer guten Ausrichtung in elektrischen Feldern Verwendung in den bisher demonstrierten schaltbaren THz-Bauteilen. Die weiteren Phasen treten aufgrund dessen des Öfteren in den Hintergrund, bieten aber weitere interessante Phänomene. Phasenübergänge spielen dabei eine wichtige Rolle und werden heutzutage zumeist mittels DSC bestimmt und optisch verifiziert. Der Phasenübergang aus der nematischen Phase in die isotrope Phase wurde im THz-Frequenzbereich bereits häufiger nachgewiesen, wie in Kapitel 3.1 zu sehen ist. Die Übergänge innerhalb der flüssigkristallinen Phasen fanden jedoch bisher wenig Beachtung und werden deshalb im Kapitel 7 genauer betrachtet.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen das lineare Verhalten von Flüssigkristallen auf THz-Strahlung. Heutzutage ermöglichen starke THz-Felder, welche mit dem in Kapitel 4.1.3 beschriebenen System erzeugt werden, nichtlineare Phänomene zu untersuchen. Dazu zählt der durch THz-Strahlung induzierte Kerr-Effekt, welcher in der isotropen Phase an Flüssigkristallen in Kapitel 8 zum ersten Mal demonstriert wird.

Der Weg von grundlegenden Untersuchungen bis hin zu fertigen Anwendungen erfolgt häufig über verschiedene Zwischenschritte. Nach den bisher stark als Grundlagenforschung zu bezeichnenden Kapiteln folgt letztendlich in Kapitel 9 ein stärker anwendungsorientierter Abschnitt. Hier werden neben Flüssigkristallen mit einer hohen Doppelbrechung, welche für viele Bauteile wie beispielsweise den vorgestellten Phasenschieber vorteilhaft sind, frequenzabhängig schaltbare Flüssigkristalle und polymerstabilisierte Flüssigkristalle vorgestellt. Diese sollen das Elektrodendesign vereinfachen und die auftretenden Schaltzeiten verringern. Neben den statischen Eigenschaften wird deshalb die Schaltdynamik in einer THz-Zelle, welche wie ein Phasenschieber wirkt, analysiert.

Eine anschließende Zusammenfassung in Kapitel 10 rundet die vorgestellte Arbeit ab.

2 Grundlagen Flüssigkristalle

Die Entdeckung der Flüssigkristalle geht auf den österreichischen Botaniker und Chemiker Friedrich Reinitzer zurück. Dieser analysierte im Jahr 1888 Ester-Derivate des Cholesterins, welches er aus Karotten erhielt [2]. Dabei fiel ihm auf, dass einige seiner untersuchten Proben zwei Schmelzpunkte zu haben schienen. Nach der ersten Schmelze lag eine milchig trübe Flüssigkeit vor, welche erst bei höheren Temperaturen in eine klare Flüssigkeit überging (siehe auch Abbildung 2.1). Da er dieses Phänomen nicht vollständig deuten konnte, wandte er sich an Otto Lehmann, welcher auf dem Gebiet der Kristallographie bewandert war. Dieser begann daraufhin ebenfalls mit der Untersuchung dieser sogenannten „Reinitzerschen“ Präparate. Er verwendete unter anderem die ersten Polarisationsmikroskope und konnte neben der festen und flüssigen eine weitere Phase erkennen, welche sich durch stark doppelbrechende Eigenschaften auszeichnete. Otto Lehmann bezeichnete die gefundene Stoffgruppe als „fließende Kristalle“ [9], was letztendlich die Namensgebung „Flüssigkristalle“ entscheidend prägte.

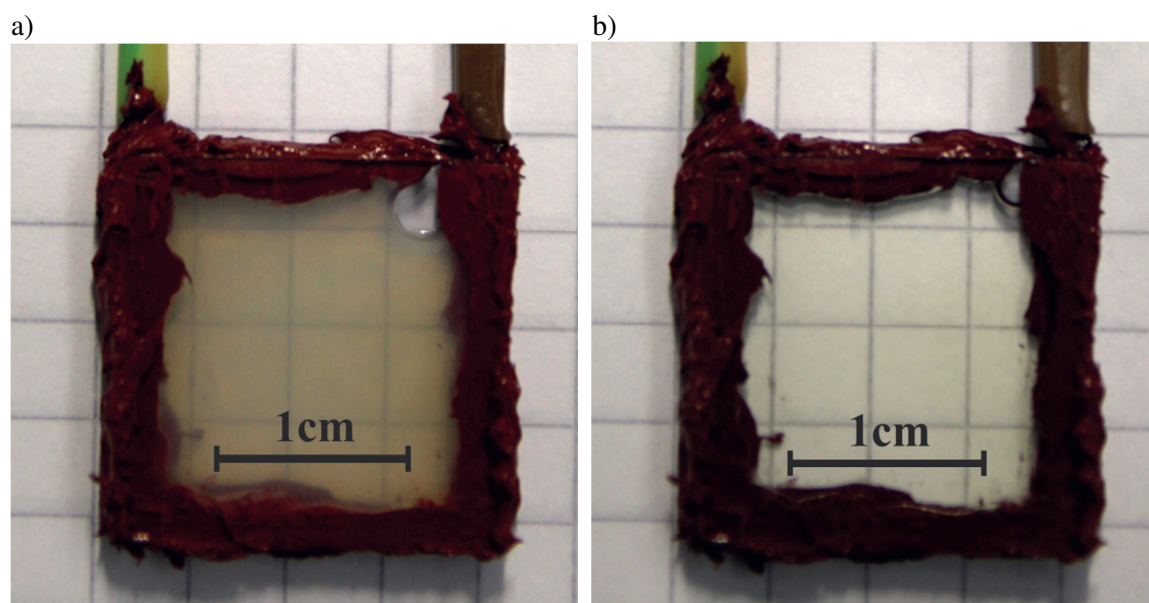


Abbildung 2.1: Flüssigkristallzelle gefüllt mit dem Flüssigkristall 6 CHBT in der a) nematischen und b) der isotropen Phase.

Nach der ersten bahnbrechenden Entdeckung dieser neuen Phase, welche teilweise auch als vierter Aggregatzustand oder Mesophase (griech.: Zwischenphase) bezeichnet wird, bildete die Forschung an Flüssigkristallen in der darauffolgenden Zeit eher ein Nischengebiet, in dem grundlegende Zusammenhänge und Eigenschaften erforscht wurden [10]–[12]. Eine Anwendbarkeit war jedoch nicht zu erwarten [1]. Erst mit der Entwicklung der verdrehten nematischen Zelle gelang in den 1970ern der technologische Durchbruch [3] und Flüssigkristalle fanden Anwendung vor allem in der Displaytechnologie. Eine gute und detailliertere Zusammenfassung der historischen Vergangenheit der Flüssigkristalle kann in dem Artikel von Geelhaar et al [4] nachgelesen werden.

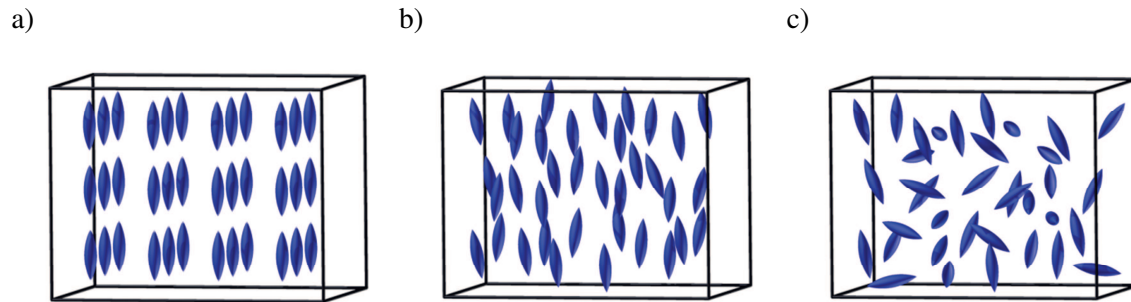


Abbildung 2.2: Phasen eines Flüssigkristalls von a) kristallin über b) die flüssigkristallinen Phasen, hier nematisch, bis zur c) isotropen Phase.

Wie bereits aus dieser kurzen historischen Einleitung und dem Namen „Flüssigkristall“ zu entnehmen, handelt es sich bei der flüssigkristallinen Phase um einen Zustand, welcher zwischen einem Kristall und einer Flüssigkeit eingeordnet werden kann. Illustriert wird dies durch die Darstellung in Abbildung 2.2. In der kristallinen Phase befinden sich die Moleküle regelmäßig angeordnet an festen räumlichen Positionen und weisen über den gesamten Kristall hinweg eine gleichbleibende Vorzugsrichtung auf. Es entsteht ein starres Gebilde, welches bei Beleuchtung mit Röntgenstrahlung diskrete Beugungsordnungen zeigt. Im Vergleich dazu liegen in einer Flüssigkeit weder eine Positions- noch eine Richtungsordnung vor, was zu charakteristischen Fließeigenschaften führt. In der flüssigkristallinen Phase können Eigenschaften aus beiden vorgestellten Phasen vorhanden sein, jedoch wird mindestens ein Kriterium nicht erfüllt. So kann beispielsweise eine Richtungsordnung vorliegen, jedoch keine Positionsordnung. Dies führt dazu, dass der Flüssigkristall sowohl die Fließeigenschaften einer Flüssigkeit als auch eine Anisotropie, welche man typischerweise bei Kristallen findet, aufweist.

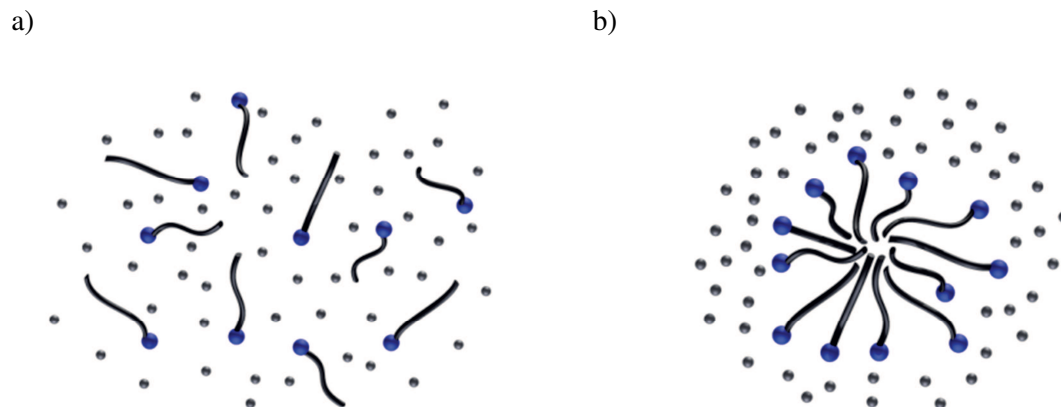


Abbildung 2.3: Lyotroper Flüssigkristall a) im ungeordneten Zustand und b) bei höherer Konzentration geordnet.

Flüssigkristalle lassen sich zunächst in zwei unterschiedliche Gruppen einteilen. Diese sind lyotrope (griech.: luein für lösen) und thermotrope (griech.: thermos für Wärme) Flüssigkristalle. Lyotrope Flüssigkristalle ändern ihren Aggregatzustand anhand der Konzentration der Moleküle in einer Lösung. In Abbildung 2.3 ist dies beispielsweise für einen Flüssigkristall, dessen Moleküle aus einem wasserliebenden Kopf und einer wasserabweisenden

Kette bestehen, gezeigt. Liegen nur wenige Moleküle in einer wässrigen Lösung vor, so sind diese vollständig ungeordnet. Mit zunehmender Konzentration ordnen sich die Moleküle kugelförmig an, sodass die wasserabweisenden Seiten nach innen gerichtet sind, während die wasserliebenden Köpfe nach außen in Richtung der Wassermoleküle zeigen [13]. Verwendung findet diese Art von Flüssigkristallen beispielsweise in Seifen.

Der Aggregatzustand der thermotropen Flüssigkristalle wird über die Temperatur festgelegt. Bei tiefen Temperaturen befinden sich die Flüssigkristalle in der kristallinen Phase und gehen beim Schmelzpunkt in die flüssigkristalline Phase über. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt beim sogenannten Klärpunkt, benannt nach der Änderung des Aussehens des Flüssigkristalls von milchig trüb nach klar, den Phasenübergang in die isotrope (griech.: isos für gleich) Phase, welche mit der flüssigen Phase gleichzusetzen ist (siehe Abbildung 2.2). Das Haupteinsatzgebiet dieser thermotropen Flüssigkristalle ist zurzeit sicherlich die Displaytechnologie. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Flüssigkristalle gehören alle zur Gattung der thermotropen Flüssigkristalle, sodass im Folgenden bei der Betrachtung von Flüssigkristallen ausschließlich von diesen ausgegangen wird.

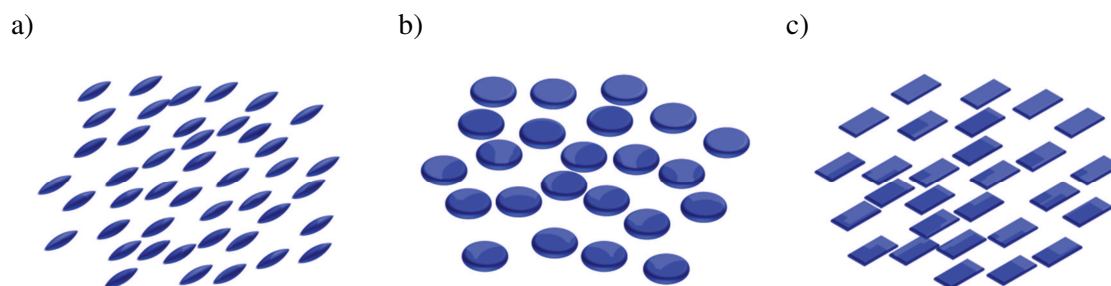


Abbildung 2.4: Unterteilung der Flüssigkristalle anhand ihrer molekularen Struktur in a) kalamitische, b) diskotische und c) sanidische Flüssigkristalle.

Eine weitere Unterteilung der Flüssigkristalle kann aufgrund ihrer molekularen Struktur und der daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften erfolgen. Man unterscheidet zwischen den sogenannten kalamitischen Flüssigkristallen, den diskotischen Flüssigkristallen [14] und den sanidischen Flüssigkristallen. Die kalamitischen Flüssigkristalle besitzen eine stäbchenartige Form, während die diskotischen Flüssigkristalle als flache runde Scheiben und die sanidischen Flüssigkristalle quaderförmig dargestellt werden. Abbildung 2.4 zeigt die verschiedenen möglichen Formen. Als weitere Einschränkung wird von nun an lediglich auf die kalamitischen Flüssigkristalle Bezug genommen.

2.1 Flüssigkristalline Phasen

Thermotrop kalamitische Flüssigkristalle weisen häufig nicht nur eine einzige flüssigkristalline Phase auf. Viele durchlaufen bei einer Temperaturänderung unterschiedliche Phasen, welche sich anhand ihrer Molekülanordnung und -beweglichkeit unterscheiden lassen. Die bekannteste ist die nematische Phase. Aufgrund ihrer hervorragenden Schalteigenschaften ist diese in schaltbaren Bauteilen am meisten verbreitet und wird deshalb im folgenden Unterkapitel vorgestellt. Auf weitere flüssigkristalline Phasen, wie die smektischen, hexatischen, chiralen

oder blauen Phasen wird im Anschluss eingegangen, während weitere Details in Referenz [15] zu finden sind.

2.1.1 Nematische Phase

Die nematische Phase ist die am meisten analysierte und auch in Anwendungen genutzte flüssigkristalline Phase. Um ihre Eigenschaften zu verstehen, ist die Anordnung der Moleküle von entscheidender Bedeutung. Abbildung 2.5 a) zeigt diese anhand des bereits vorgestellten Stäbchenmodells. Es existiert keine Fernordnung der Molekülzentren. Daher sind in Röntgenbeugungsmessungen nur diffuse Signale zu erkennen, was als Abgrenzung zu kristallinen Strukturen verwendet werden kann. Ähnlich wie in Flüssigkeiten treten Fließeigenschaften in den Vordergrund, wobei zusätzlich eine Orientierungsfernordnung der Moleküllängsachse vorliegt. Im Mittel sind die Längsachsen parallel zueinander und zeigen alle in die sogenannte Vorzugsrichtung, den Direktor \vec{n} . Die Richtung des Direktors kann zunächst in jeder beliebigen Raumrichtung vorliegen. Äußere Einflüsse können jedoch dazu genutzt werden, um gezielt eine gewünschte Richtung festzulegen (siehe Kapitel 2.3).

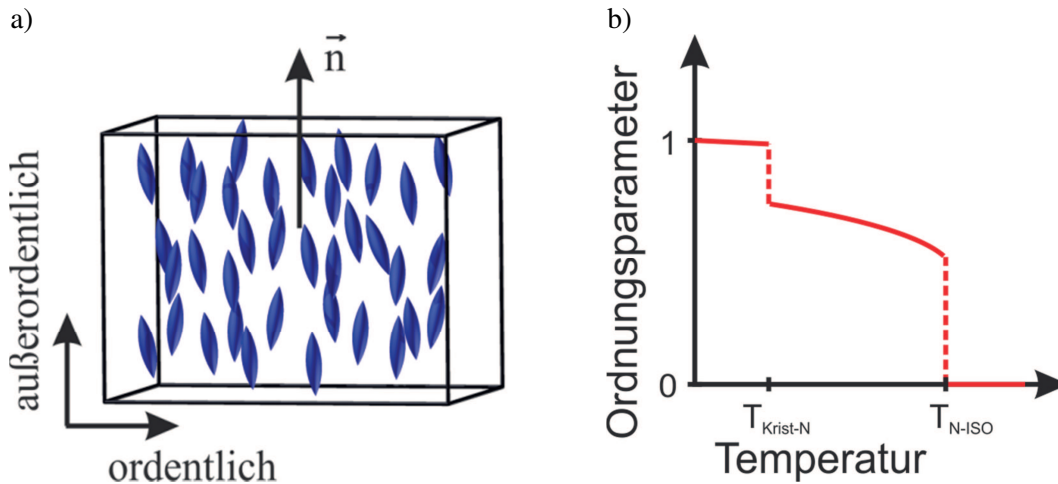


Abbildung 2.5: a) Anordnung der calamitischen Moleküle in der nematischen Phase. b) Temperaturabhängiges Verhalten des Ordnungsparameters.

Die Stärke der Abweichung der einzelnen Moleküle von der durch den Direktor definierten Vorzugsrichtung wird über den Ordnungsparameter S beschrieben. Für die hier verwendeten Moleküle lautet dieser [5]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cdot \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.1)$$

θ beschreibt den Winkel zwischen der Moleküllängsachse eines einzelnen Moleküls und dem Direktor. Die spitzen Klammern sollen darstellen, dass eine Mittelung über alle Moleküle vorzunehmen ist. In Abbildung 2.5 b) ist schematisch der temperaturabhängige Verlauf des Ordnungsparameters zu sehen. Im Idealfall eines vollständig geordneten Flüssigkristalls in der kristallinen Phase bei einer Temperatur von 0 K beträgt der Ordnungsparameter $S = 1$. Mit zunehmender Temperatur verringert sich der Ordnungsparameter und an den Phasenübergängen können, wie hier bei den Übergängen von kristallin nach nematisch und von nematisch nach

isotrop gezeigt, Sprünge auftreten. Ab dem Klärpunkt und dementsprechend in der isotropen Phase ist keine Vorzugsrichtung mehr vorhanden und der Ordnungsparameter nimmt den Wert 0 an.

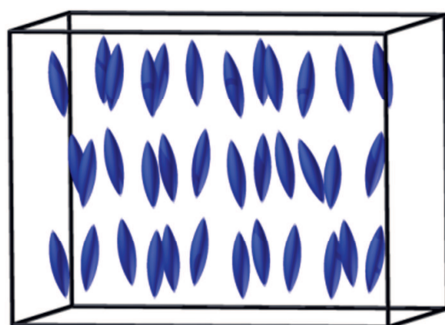
Aufgrund der zylinderartigen Form der Moleküle sind zwei verschiedene Richtungsachsen festzulegen. Die Richtung entlang des Direktors wird üblicherweise als außerordentlich bezeichnet, während senkrecht dazu von der ordentlichen Achse gesprochen wird. Dies lässt erkennen, dass ein Flüssigkristall je nach untersuchter Orientierung unterschiedliche Materialeigenschaften wie Brechungsindizes, Absorptionskoeffizienten oder auch dielektrische Materialparameter vorweist. Die hier vorliegende Rotationssymmetrie um die Moleküllängsachse legt fest, dass es sich um ein uniaxiales Medium handelt.

Obwohl die Moleküle durch ihre Atomanordnung an sich meist nicht symmetrisch entlang der Längsachse aufgebaut sind, gibt es keinen Unterschied in der Orientierung (positiver und negativer Direktor sind identisch). Das bedeutet, dass sich beispielsweise Dipolmomente gegenseitig aufheben können. Weiterhin gibt es kein rechts bzw. links der Molekülachse (achiral). Es können lediglich rechts- und linkshändige Moleküle im Verhältnis 1:1 vorliegen, sodass sich deren chirale Eigenschaften gegenseitig aufheben.

2.1.2 Smektische Phasen

Kühlt man Flüssigkristalle von der nematischen Phase weiter ab, so geht der Flüssigkristall oftmals nicht direkt in die kristalline Phase über. Vielmehr treten bei kalamitischen Flüssigkristallen häufig zunächst smektische Phasen auf. Aufgrund der niedrigeren Temperatur wird die Beweglichkeit der Moleküle weiter eingeschränkt und es bildet sich eine Schichtstruktur aus und eine eindimensionale Positionsordnung ist gegeben. Innerhalb jeder einzelnen Schicht liegt weiterhin keine Positionsfernordnung vor, sodass dieser Zustand auch als zweidimensionale Flüssigkeit beschrieben wird [15]. Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlung zeigen bereits diskrete Linien, welche Rückschlüsse auf die Schichtdicke liefern.

a)



b)

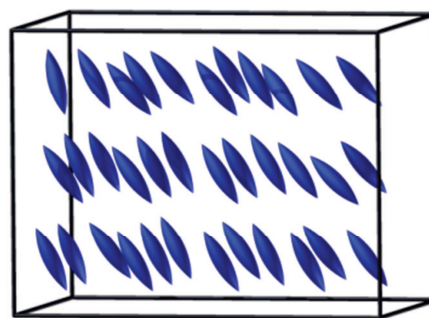


Abbildung 2.6: Anordnung der kalamitischen Flüssigkristalle in den smektischen Phasen a) SmA und b) SmC.

Steht der Direktor \vec{n} wie in Abbildung 2.6 a) senkrecht zum Schichtsystem, so bezeichnet man die smektische Phase als SmA. Besteht jedoch zwischen der Achse senkrecht zum

Schichtsystem und dem Direktor ein Winkel, spricht man von der Phase SmC. Neben der in Abbildung 2.6 b) gezeigten Anordnung können zusätzlich alternierende Schichtfolgen auftreten. Wie in der nematischen Phase gibt es keinen Unterschied zwischen positivem und negativem Direktor und der Ordnungsparameter setzt sich mit höheren Werten fort.

2.1.3 Hexatische Phasen und weiche Kristalle

Die hexatischen Phasen bilden eine Untergruppe der smektischen Phasen und weisen ein klares Schichtsystem auf. Innerhalb des Schichtsystems ergeben sich aufgrund der meist noch niedrigeren Temperaturen weitere Einschränkungen in der Beweglichkeit der Moleküle, sodass eine Positionsnaheordnung auftritt, welche immer wieder durch Defekte unterbrochen wird.

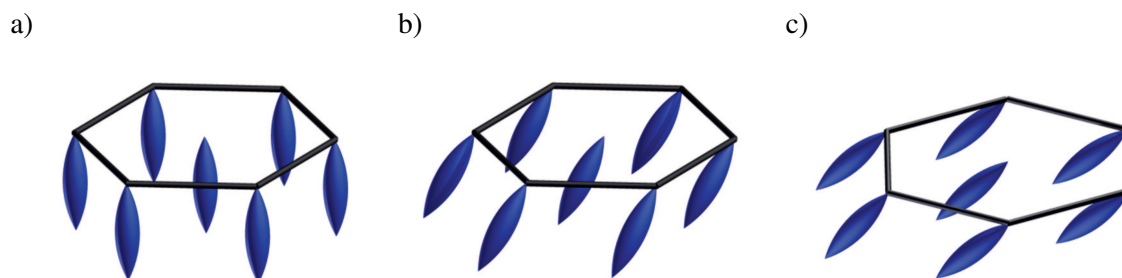


Abbildung 2.7: Anordnung der calamitischen Flüssigkristallmoleküle einer einzelnen Schicht in den hexatischen Phasen a) SmB, b) SmI und c) SmF.

Exemplarisch ist in Abbildung 2.7 die Anordnung der Moleküle innerhalb einer einzelnen Schicht für die hexatischen Phasen SmB, SmI und SmF zu sehen. Die Molekülschwerpunkte sind entsprechend einem Sechseck angeordnet und die Richtung des Direktors variiert von senkrecht zum Schichtsystem (SmB) analog zur SmA Phase über zwei verschiedene Winkelpositionen entlang (SmI) und senkrecht (SmF) zur Längsachse des Hexagons. Im Gegensatz zu den hexatischen Phasen ist bei den weichen Kristallen die Positionsordnung bereits in eine Fernordnung übergegangen. Diese Phasen lassen sich schwer von den hexatischen Phasen unterscheiden (siehe auch Abbildung 7.1) und wurden deshalb erst spät identifiziert.

2.2 Chiralität

Die ersten entdeckten Flüssigkristalle lagen tatsächlich nicht in einer der bisher vorgestellten relativ einfachen Grundordnungen vor. Vielmehr gehören sie zur Klasse der chiralen Flüssigkristalle. Chiralität bedeutet hierbei, dass sich zwei Moleküle trotz identischer Anzahl an Atomen aufgrund ihrer räumlichen Anordnung nicht durch Drehung oder Spiegelung in sich überführen lassen. Ein anschauliches und einfaches Beispiel für Chiralität sind die rechte und linke Hand. Analog existieren auch Flüssigkristallmoleküle wie beispielsweise der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Flüssigkristall CE8 (siehe Kapitel 7), die ebenfalls diese Eigenschaft aufweisen. Ein chiraler Flüssigkristall lässt sich beispielsweise durch das Implementieren eines sogenannten chiralen Zentrums in die Molekülstruktur erzeugen. Dadurch ist eine Überführung in seinen Gegenpart nicht mehr möglich. Eine weitere Möglichkeit stellt das Mischen eines calamitischen Flüssigkristalls mit einem chiralen Molekül dar, welches selbst nicht zur Klasse der Flüssigkristalle gehören muss. Auch für diese chiralen Flüssigkristalle können die bereits

vorgestellten Phasen nematisch, smektisch oder hexatisch existieren und werden zur Unterscheidbarkeit mit einem Stern am Phasennamen gekennzeichnet (z.B.: N^* , SmA^* , ...).

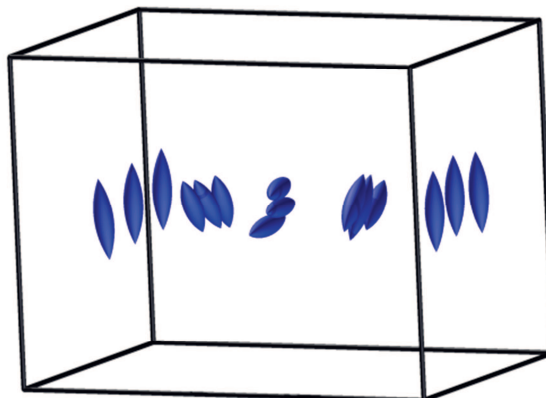


Abbildung 2.8: Anordnung der calamitischen Flüssigkristallmoleküle in der nematischen chiralen Phase.

Der Einfachheit halber ist in Abbildung 2.8 die Anordnung der Flüssigkristallmoleküle in der chiral nematischen Phase, die häufig auch als cholesterische Phase bezeichnet wird, dargestellt. Lokal liegt eine nematische Ordnung vor, jedoch verändert der Direktor kontinuierlich seine Richtung. Es bildet sich eine helixartige Struktur, welche durch seine Periodizität bestimmt wird. Die Länge, nach der eine vollständige Drehung erfolgt ist, wird als Pitch bezeichnet. Dieser liegt typischerweise in der Größenordnung von mehreren hundert Nanometern [5]. Aufgrund einer vergleichbaren Größenordnung zur Wellenlänge des sichtbaren Spektralbereichs erhält man durch die auftretende Periodizität Bragg Reflexionen. Besonders sensitiv ist eine solche Struktur auf zirkular polarisiertes Licht der entsprechenden Wellenlänge, welches in einer Drehrichtung den Flüssigkristall passieren kann, während die entgegengesetzte Drehrichtung reflektiert wird. Durch eine Änderung der Temperatur kann die Länge des Pitches und somit das farbliche Aussehen beeinflusst werden. Deshalb findet diese Sorte von Flüssigkristallen beispielsweise Anwendung in Thermometern.

2.2.1 Blaue Phasen

Die Chiralität wirkt sich hierbei nicht nur auf das flüssigkristalline Verhalten der bereits bekannten Phasen aus, sondern es lassen sich sogar neue Phasen bilden. So sind die blauen Phasen nur in Flüssigkristallen zu finden, welche chirale Moleküle enthalten. Sie befinden sich zwischen der cholesterischen und der isotropen Phase und wurden nach ihrer ersten Entdeckung durch Reinitzer im Jahr 1888 aufgrund ihrer Reflektivität im blauen Spektralbereich benannt.

a)



b)



Abbildung 2.9: a) Anordnung der Flüssigkristallmoleküle als doppel verdrehte Struktur innerhalb eines Zylinders. b) Anordnung der Zylinder zueinander.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Zunächst sind die Moleküle zylinderartig angeordnet und zwar in der Art, dass eine doppel verdrehte Struktur wie in Abbildung 2.9 a) vorliegt. Der Neigungswinkel der Längsachse der Moleküle ist für beide Mantelbereiche unterschiedlich. Während die inneren Moleküle nahezu entlang der Längsachse des Zylinders orientiert sind, stehen die Längsachsen der äußeren Moleküle unter einem größeren Winkel bis maximal 45° zur Zylinderachse. Die Anordnung der Zylinder ist beispielhaft in Abbildung 2.9 b) gezeigt und deutet an, dass diese Struktur von vielen Liniendefekten durchzogen wird. Je nach Aufbau unterscheidet man die blauen Phasen BPI, BPII und BPIII [16]. Obwohl die blauen Phasen schon sehr früh erkannt worden sind, war ihr praktischer Nutzen schwierig, da sie fast ausschließlich in einem engen Temperaturbereich von nur 2 K Breite zu finden sind. Diese Problematik wird heutzutage durch eine Polymerstabilisierung umgangen (siehe Kapitel 9.3), welche es erlaubt einen Temperaturbereich von über 60 K abzudecken. Interessant sind diese Phasen vor allem für die Displaytechnologie aufgrund ihrer schnellen Schaltbarkeit und ihrer optisch isotropen Eigenschaft bei Abwesenheit elektrischer Felder [17].

2.3 Dielektrische Anisotropie und Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle

Technologisch werden Flüssigkristalle dadurch interessant, dass ihre Orientierung durch verschiedene äußere Einflüsse manipuliert werden kann. Die Anisotropie bleibt dabei keine statische Eigenschaft wie in kristallinen Strukturen, sondern kann aufgrund der flüssigen Eigenschaften geändert werden. Dies macht Flüssigkristalle zu einer einzigartigen Materialklasse. Dabei lässt sich die Umorientierung sowohl durch magnetische als auch durch elektrische Felder bewerkstelligen. Aufgrund der besseren Handhabbarkeit wird meist auf letztere zurückgegriffen. Während im optischen Wellenlängenbereich die Elektronenstruktur, genauer gesagt das π -Elektronensystem, maßgeblich für die unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich der beiden Flüssigkristallachsen verantwortlich ist (siehe Kapitel 2.4), findet unter dem Einfluss von statischen oder niederfrequenten elektrischen Feldern eine Umorientierung der Flüssigkristallmoleküle häufig aufgrund permanenter Dipolmomente statt. Dieses permanente Dipolmoment wird durch eine polare Gruppe, welche sich an verschiedenen

Positionen innerhalb der Flüssigkristallstruktur befinden kann, bereitgestellt. Typische Vertreter sind hierbei die Cyanat- oder auch die Isothiocyanatgruppe sowie aufgrund ihrer hohen Elektronegativität Fluor- oder Chloratome.

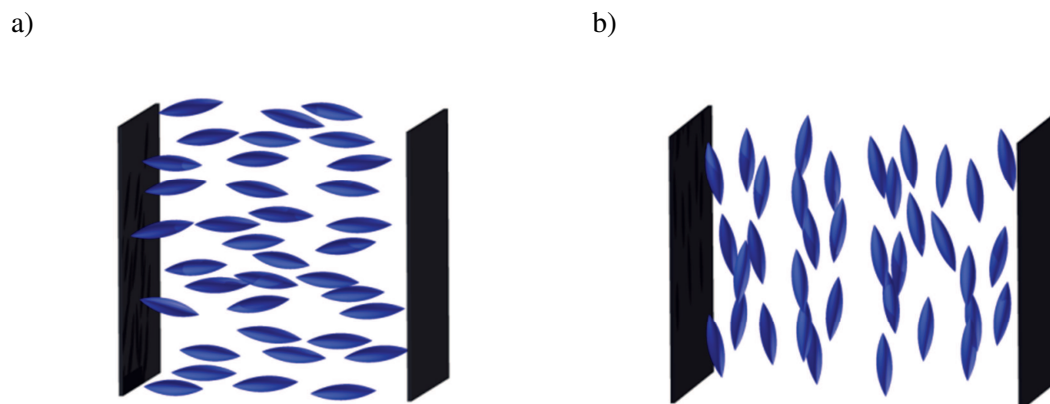


Abbildung 2.10: Ausrichtung a) positiv dielektrischer und b) negativ dielektrischer Flüssigkristalle in einem elektrischen Feld, erzeugt beispielsweise durch die beiden geladenen Platten.

Je nach Position der angebrachten polaren Gruppe unterscheidet man hierbei prinzipiell zwischen den zuerst entdeckten positiv dielektrischen Flüssigkristallen (Abbildung 2.10 a)), welche sich mit ihrer Längsachse parallel zum angelegten elektrischen Feld ausrichten, und den negativ dielektrischen Flüssigkristallen (Abbildung 2.10 b)). Diese zeichnen sich durch ein Dipolmoment senkrecht zur Längsachse der Flüssigkristallmoleküle aus und richten sich dementsprechend senkrecht zu einem elektrischen Feld aus. Festgelegt wird dies über den Winkel des permanenten Dipolmomentes mit der Längsachse des Flüssigkristallmoleküls. Ist der Winkel kleiner als 55° spricht man von einem positiv dielektrischen Flüssigkristall, während für größere Winkel die Bezeichnung negativ dielektrischer Flüssigkristall Verwendung findet [6]. Typische Vertreter für Flüssigkristalle mit positiven dielektrischen Eigenschaften sind die Flüssigkristalle der nCBs (siehe Abbildung 2.11 für den Flüssigkristall 5CB) oder der später untersuchte Flüssigkristall 6CHBT, während I52 zur Kategorie der negativ dielektrischen Flüssigkristalle zählt.

Um eine Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle herbeizuführen, muss das zur Ausrichtung verwendete elektrische Feld eine gewisse Schwelle überschreiten, da die Flüssigkristalle aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen mit ihrem umgebenden Material interagieren. Die sogenannte Schwellfeldstärke hängt neben der Geometrie der verwendeten Flüssigkristallzelle, welche die jeweils benötigten elastischen Konstanten K_{ii} ($i=1$: Spreizung, $i=2$: Verdrillung, $i=3$: Biegung) vorgibt [5] und deshalb hier nur allgemein mit K abgekürzt wird, von der Dicke der Flüssigkristallschicht d sowie der Differenz der elektrischen Permittivität $\Delta\epsilon$ beider Achsen ab [6]:

$$E_{Schwell} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta\epsilon}} \quad (2.2)$$

Der zugrundeliegende Mechanismus wird als Fréedericksz Übergang bezeichnet [18].

Ob die Ausrichtung der Flüssigkristalle über ein statisches elektrisches Feld hervorgerufen durch eine an die Elektroden angelegte Gleichspannung oder über ein niederfrequentes Wechselfeld erfolgt, hat zunächst keinen Einfluss auf die Schaltbarkeit der Flüssigkristallzelle. Die Praxis hat jedoch gezeigt, dass es von Vorteil ist, auf Gleichspannungen zu verzichten und stattdessen Wechselfelder zu verwenden, um Ladungsträgerinjektionen zu vermeiden. Diese können auf Dauer zu einer Schädigung des Flüssigkristalls führen und die Leistung des Bauteils herabsetzen. Durchgesetzt haben sich deshalb üblicherweise Wechselspannungen mit einer Frequenz von 1 kHz [6].

2.4 Optische Eigenschaften kalamitischer Flüssigkristalle

Wie bereits erwähnt sind Flüssigkristalle das entscheidende Element in der Displaytechnologie. Hier ist vor allem die optische Anisotropie von großer Bedeutung, welche maßgeblich durch das Elektronensystem hervorgerufen wird. Häufig beinhalten Flüssigkristalle in ihrer Struktur aromatische Verbindungen, welche neben den stark lokalisierten σ -Bindungen zwischen den einzelnen Atomen zusätzlich π -Elektronen bereithalten. Letztere Elektronen sind nicht an den Bereich zwischen zwei Atomen gebunden und können sich über größere Distanzen im Molekül bewegen. Mehrere direkt miteinander verbundene aromatische Ringe, wie beispielsweise in Abbildung 2.11 für den bekannten Flüssigkristall 5CB zu sehen, erlauben es, dass sich die π -Elektronen über das gesamte Ringsystem verteilen können, sodass beispielsweise auch der Wechsel von einem Ring in den benachbarten möglich wird.

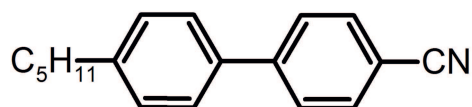


Abbildung 2.11: Struktur des bekannten kalamitischen Flüssigkristalls 5CB. Die aromatischen Ringe liefern ein ausgeprägtes π -Elektronensystem, welches maßgeblich für die optischen Eigenschaften ist.

Die resonante Anregung des π -Elektronensystems liegt im ultravioletten Wellenlängenbereich [19], [20]. In diesem sind sehr starke Absorptionen zu verzeichnen, welche für Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur Molekülachse unterschiedlich stark ausfallen [21]. Dies ist bedingt durch eine leichtere Polarisierbarkeit des Elektronensystems entlang der Längsachse des Moleküls, da sich in dieser Richtung das π -Elektronensystem über mehrere Ringstrukturen ausbreitet und somit leichter zu verschieben ist. Die starke Anisotropie setzt sich in den sichtbaren Wellenlängenbereich fort und führt dort ebenfalls zu unterschiedlichen Brechungsindizes für die beiden Polarisationsrichtungen [22], welche mit ordentlich und außerordentlich gekennzeichnet werden. Aufgrund der typischen stäbchenartigen Struktur der Moleküle ist die Polarisierbarkeit entlang der Molekülachse zumeist größer als die dazu senkrechte Komponente. Neben der Anisotropie in den elektrischen Eigenschaften findet man auch bei der Wechselwirkung mit Magnetfeldern unterschiedliche Suszeptibilitäten. Ringströme lassen sich in der Ebene des π -Elektronensystems leichter erzeugen als eine Bewegung aus der Ebene heraus zu initiieren. Die magnetischen Komponenten sind jedoch vergleichsweise schwach und werden deshalb häufig vernachlässigt.

2.4.1 Displaytechnologie

Die beiden bisher vorgestellten Effekte, die Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle in niederfrequenten oder statischen Feldern (siehe Kapitel 2.3) sowie die Anisotropie der optischen Polarisierbarkeit und damit die unterschiedlichen Brechungsindizes für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation bilden die Grundlage für die Bedeutung der Flüssigkristalle in schaltbaren Bauelementen für den sichtbaren Spektralbereich. Hervorzuheben ist hier vor allem die Displaytechnologie, durch welche Flüssigkristallbildschirme mittlerweile Einzug in viele Haushalte genommen haben. Maßgeblich verantwortlich hierfür ist die Entwicklung der nematischen Drehzelle im Jahr 1970 durch die Physiker Martin Schadt und Wolfgang Helfrich [3].

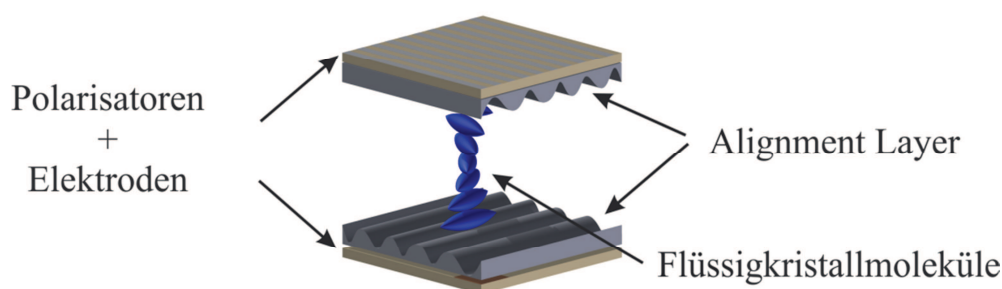


Abbildung 2.12: Darstellung des Grundprinzips einer nematischen Drehzelle bestehend aus zwei Polarisatoren (Streifenlinien), Alignment Layern (grau) und den gedrehten Flüssigkristallmolekülen (blau). Anlegen einer Spannung zwischen beiden Platten führt zu einer Drehung der Flüssigkristallmoleküle, sodass sich ihre Längsachse senkrecht zu den Plattenoberflächen ausrichtet.

Im Grundzustand sind die Flüssigkristalle so ausgerichtet, dass linear polarisiertes Licht eine Drehung der Polarisationsachse um 90° erfährt. Dafür sind die an den Flüssigkristall angrenzenden Fenstergläser mit einer Polymerschicht, den sogenannten „Alignment Layern“, versehen, anhand welcher sich die Flüssigkristalle aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen ausrichten [6]. Man unterscheidet hierbei zwischen der in Abbildung 2.12 gezeigten planaren Ausrichtung, in der sich die Flüssigkristalle parallel zur Oberfläche der Polymerschicht ausrichten, und einer homeotropen Ausrichtung, in der die Längsachse der Flüssigkristallmoleküle senkrecht zum „Alignment Layer“ steht. Ist die Vorzugsausrichtung im planaren Fall, welche durch die beiden Ausrichtungsschichten gegeben wird, um 90° zueinander gedreht, vollziehen die Flüssigkristallmoleküle analog zu chiralen Flüssigkristallen eine helixartige Drehung, wie es in Abbildung 2.12 zu sehen ist. Dies bewirkt eine Drehung der einfallenden linear polarisierten Strahlung, welche den anschließenden Polarisator ungehindert passieren kann. Durch ein elektrisches Feld entlang der Lichtausbreitungsrichtung können die Flüssigkristallmoleküle jedoch so gedreht werden, dass die einfallende Strahlung ein isotropes Medium wahrnimmt und es erfolgt keine Drehung der Polarisationsrichtung des optischen Lichtes. Daher blockiert der anschließende Polarisator bei angelegter Spannung das ankommende Licht, und der Pixel erscheint dunkel. Ein schaltbares Filter ist entstanden. Die benötigte Dicke der Flüssigkristallschicht befindet sich im μm -Bereich. Dadurch ist einerseits die Verwendung des Wandverankerungsverfahrens durch eine Polymerschicht möglich,

andererseits werden für die Schaltung nur kleine Spannungen benötigt und die Geschwindigkeit ist mit Werten im ms-Bereich hinreichend schnell für Displays [23]. Neben der vorgestellten Methode existiert eine Vielzahl weiterer Anordnungen der Elektrodenstruktur für die Ausrichtung der Flüssigkristalle, welche Optimierungen hinsichtlich der Geschwindigkeit, der benötigten elektrischen Felder, des Kontrastes oder des Blickwinkels darstellen [6].

Neben der Optimierung des Bauteils an sich findet selbstverständlich auch eine Weiterentwicklung der Flüssigkristalle statt. Reine Flüssigkristalle wie beispielsweise die bereits vorgestellten Flüssigkristalle 5CB oder 6CHBT können häufig nicht alle für die jeweilige Anwendung benötigten spezifischen Anforderungen bestmöglich erfüllen. So kann beispielsweise eine höhere Doppelbrechung, eine schnellere Schaltbarkeit, eine äußerst niedrige Absorption, chemische Stabilität bzw. Stabilität unter ultravioletter Strahlung oder eine nematische Phase über einen großen Temperaturbereich wünschenswert sein. Um dieses Ziel zu erlangen, wird deshalb häufig auf eine Mischung von Flüssigkristallen zurückgegriffen, welche entsprechend der gewünschten Eigenschaften unterschiedliche Molekülsorten enthält, die an sich nicht unbedingt eine flüssigkristalline Phase aufweisen müssen. Hierzu sind vor allem im optischen Frequenzbereich schon zahlreiche Studien durchgeführt worden, um die heutigen Generationen an Displays zu ermöglichen [24]–[26]. Neben der nematischen Phase gewinnen die chiralen Phasen und vor allem die blauen Phasen aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung [27].

3 Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich

Der Terahertz (THz)-Frequenzbereich blieb lange Zeit ungenutzt. Deshalb wurde häufig auch von der THz-Lücke im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem Bereich der Mikrowellen- und der Infrarotstrahlung gesprochen. Innerhalb der letzten 20 Jahre hat hier ein starker Fortschritt vor allem hinsichtlich der Erzeugung und Detektion von THz-Strahlung stattgefunden [7], [28], [29], sodass sich Anwendungsmöglichkeiten in vielen verschiedenen Gebieten abzeichnen: Beispielsweise in der Überwachung industrieller Prozesse in der Polymerverarbeitung [30], der Papierindustrie [31] oder auch der Nahrungsmittelverarbeitung [32], in der Analyse und Prüfung von Bildmaterialien [33] oder in der Überwachung des Wassergehaltes von Pflanzen [34]. Ein großer Markt kann auch auf dem Feld der lokalen Indoor-Kommunikation im THz-Frequenzbereich entstehen [35], um höhere Übertragungsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Ein Mangel an schaltbaren Bauelementen zur Modulation oder Umorientierung der THz-Strahlung ist jedoch weiterhin zu bemerken. Hier können sich Flüssigkristalle aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften als aktiv schaltbare Elemente hervorragend einbringen und ähnlich zum optischen Spektralbereich einen weiteren Durchbruch ermöglichen. In den folgenden Unterkapiteln werden deshalb die bisherigen Errungenschaften bei der Untersuchung von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich aufgezeigt und die bereits entwickelten schaltbaren Bauteile vorgestellt.

3.1 Typische Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich

Für die Entwicklung zukünftiger schaltbarer Elemente basierend auf Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich ist es essentiell, deren Eigenschaften zu charakterisieren und Interpretationen über deren Ursprung zu liefern, sowie Systematiken zu erkennen, welche es erlauben, den späteren Anforderungen entsprechend neue Flüssigkristalle zu designen. Erste Materialuntersuchungen im ferninfraroten Frequenzbereich wurden in den 1970ern von Bulkin und Lok durchgeführt [36]. Hier wurde der Flüssigkristall MBBA in seinen verschiedenen Phasen untersucht und die auftretenden Absorptionen intermolekularen Schwingungen zugeordnet. Weitere flüssigkristalline Untersuchungen, auch bereits systematisch an homologen Serien, fanden in den darauffolgenden Jahren [37]–[39] mit dem Ziel statt, ein tieferes Verständnis der auftretenden Absorptionsbänder durch einen Vergleich der spektralen Informationen mit den unterschiedlichen Strukturformeln der Flüssigkristalle zu liefern [40]. Verschiedene theoretische Modelle werden genutzt und die Absorption im THz-Frequenzbereich wird neben intramolekularen Schwingungen [41], [42], intermolekularen Schwingungen [36], [42], [43], Librationen des gesamten Moleküls [44] oder auch der sogenannten Poley-Absorption zugeordnet [45], [46].

Die verwendeten Methoden erlaubten es jedoch nur eingeschränkt, Informationen über die untersuchten Flüssigkristalle zu gewinnen. So war meist nur das Absorptionsverhalten erkennbar oder es wurden nur Informationen bei einzelnen diskreten Frequenzen gewonnen. Die Entwicklung der THz-Zeitbereichsspektroskopie erlaubt es im Folgenden die grundlegenden Materialparameter wie den Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten auch im THz-

Frequenzbereich gleichzeitig zu ermitteln. Aufgrund der Möglichkeit direkt linear polarisierte THz-Strahlung zu generieren, eignet sich die Messmethode hervorragend, um die richtungsabhängigen Eigenschaften der Flüssigkristalle zu charakterisieren. Wie bereits aus dem optischen Spektralbereich bekannt, weisen Flüssigkristalle ein anisotropes Verhalten auf. Dieses setzt sich auch in den Bereich der THz-Strahlung fort, wie man bereits Abbildung 3.1 entnehmen kann.

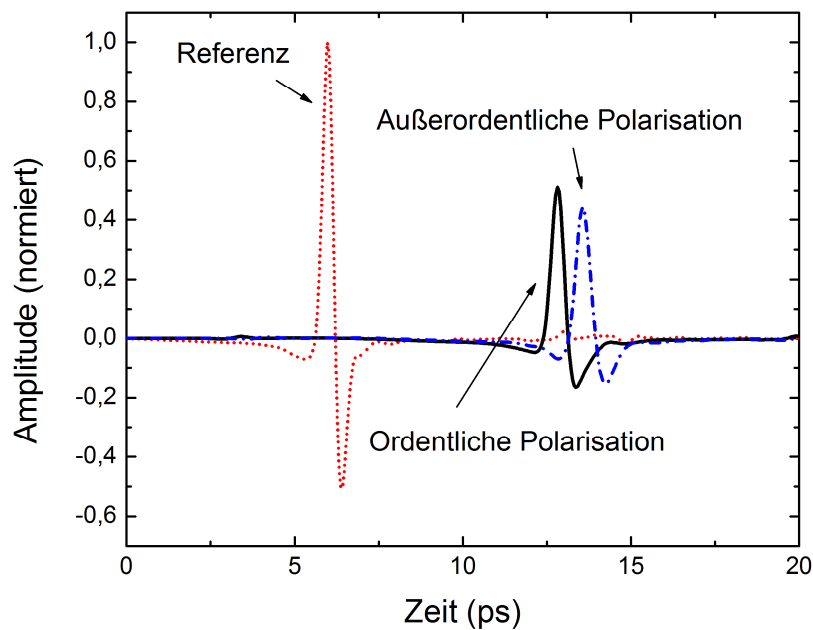


Abbildung 3.1: Aufgenommene Zeitbereichsinformationen einer Referenzmessung sowie durch den Flüssigkristall 6CHBT mit ordentlicher und außerordentlicher Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle transmittierte THz-Strahlung.

Die Graphik zeigt Messdaten des Flüssigkristalls 6CHBT aufgenommen mit dem Spektrometer, welches im Kapitel 4.1.1 vorgestellt wird. Der Flüssigkristall befindet sich bei der gemessenen Temperatur von 24°C in der nematischen Phase und die Flüssigkristalldicke beträgt ca. 1,3 mm. Zu sehen ist ein Referenzpuls, welcher ohne Flüssigkristall im THz-Strahlengang aufgenommen wird und jeweils ein linear polarisierter THz-Puls, welcher durch den Flüssigkristall mit unterschiedlicher Orientierung der Flüssigkristallmoleküle hindurch transmittiert ist. Man erkennt im Vergleich zu dem aufgenommenen Referenzpuls einen zeitlichen Versatz, der durch den höheren Brechungsindex hervorgerufen wird, sowie eine Abschwächung der Amplitude aufgrund von Absorptionseffekten innerhalb der Flüssigkristallschicht. Die zeitlich unterschiedliche Position der beiden Flüssigkristallachsen zeigt bereits, dass auch im THz-Frequenzbereich eine Anisotropie in Form unterschiedlicher Brechungsindizes zu finden ist. Auch die unterschiedliche Amplitude zeugt von einer unterschiedlichen Absorption für beide Polarisationsrichtungen.

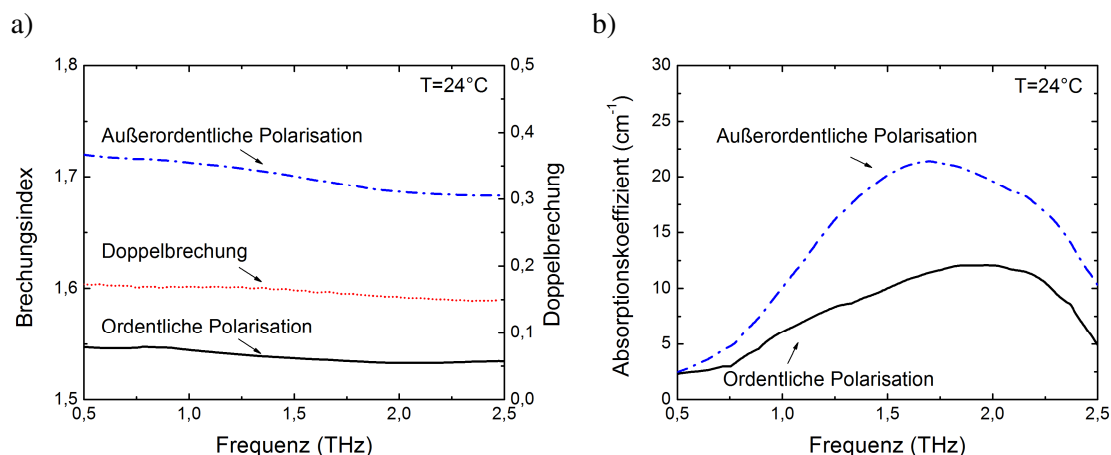


Abbildung 3.2: a) Frequenzabhängiger Brechungsindex für ordentliche und außerordentliche Polarisation sowie daraus resultierende Doppelbrechung des Flüssigkristalls 6CHBT. b) Frequenzabhängiger Absorptionskoeffizient für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation des Flüssigkristalls 6CHBT [47].

Eine Auswertung mit Hilfe der in Kapitel 4.3 vorgestellten Methode liefert aus den Zeitbereichsinformationen den frequenzabhängigen Brechungsindex sowie Absorptionskoeffizienten für die jeweilige Polarisationsachse. Hier wird dies exemplarisch für den Flüssigkristall 6CHBT in der nematischen Phase in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Doppelbrechung wird über die Differenz der Brechungsindizes für außerordentliche und ordentliche Polarisation bestimmt. Erste derartige Resultate wurden von Turchinovich et al. an dem Flüssigkristall PCH5 ermittelt [48]. Anschließend folgten weitere Studien an reinen Flüssigkristallen wie der Reihe 5CB, 6CB, 7CB und 8CB [49]–[51], den Flüssigkristallen PCH5 [49], [52] und PCH7 [51], [52] sowie 5OCB [51], [52] und dem hier vorgestellten 6CHBT [47]. Dabei wurde bei der nCB Reihe die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Länge der Alkylkette näher beleuchtet und der gerade ungerade Effekt auch im THz-Frequenzbereich erkannt [8]. Weiterhin wurden Flüssigkristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie im THz-Frequenzbereich untersucht [53] sowie ein ferroelektrischer Flüssigkristall in den smektischen Phasen SmA und SmC [54]. Außer für die Reihe der nCBs lassen sich jedoch aufgrund der meist sehr unterschiedlichen Molekülstrukturen kaum Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Mechanismen ziehen, welche für die gemessenen THz-Eigenschaften verantwortlich sind. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit eine systematische Untersuchung durch gezielte Änderung der Kernstruktur oder auch der Endgruppe durchgeführt (siehe Kapitel 5).

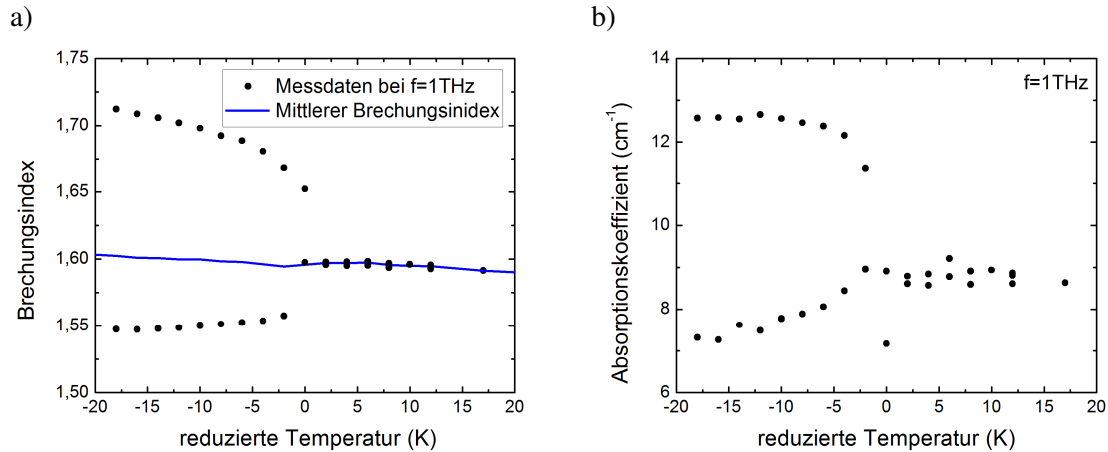


Abbildung 3.3: a) Temperaturabhängiger Brechungsindex und b) Absorptionskoeffizient. Aufspaltung in ordentliche und außerordentliche Polarisation unterhalb des nematisch-isotropen Phasenübergangs.

Neben den frequenzabhängigen Messungen der Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten wurden temperaturabhängige Messreihen durchgeführt, welche sich mit den Änderungen der THz-Eigenschaften beim Phasenübergang von der nematischen Phase in die isotrope Phase befassen [55], [56]. Exemplarisch ist der vorgefundene Zusammenhang in Abbildung 3.3 für den Flüssigkristall 6CHBT zu finden. Man sieht wie erwartet beim Phasenübergang eine deutliche Änderung in dem Verhalten des Brechungsindexes sowie des Absorptionskoeffizienten. Die optische Anisotropie der nematischen Phase verschwindet und die zunächst klar getrennten Messwerte der beiden Achsen liegen nun übereinander. Während in der nematischen Phase der außerordentliche Brechungsindex und Absorptionskoeffizient mit steigender Temperatur fällt, ist im gemessenen Temperaturbereich ein Anstieg des ordentlichen Brechungsindexes und Absorptionskoeffizienten zu verzeichnen. Die gewonnenen Ergebnisse in der isotropen Phase bewegen sich zwischen beiden Polarisationsachsen, sind allerdings nicht mittig, sondern deutlich in Richtung der ordentlichen Achse analog der Formel für den mittleren Brechungsindex \bar{n} verschoben:

$$\bar{n} = \frac{1}{3}(n_e + 2n_o) \quad (3.1)$$

Der mittlere Brechungsindex ist zum Vergleich in Abbildung 3.3 a) als blaue Linie dargestellt.

Der eingeschränkte Frequenzbereich von 0,5 THz bis 2,5 THz, in welchem die bisher vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen im THz-Frequenzbereich stattfanden, lässt nur schwer Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Mechanismen der auftretenden Absorptionen im THz-Frequenzbereich schließen. Häufig sind lediglich ein bis zwei breite Absorptionsbänder wie bei dem Flüssigkristall 6CHBT zu finden (siehe Abbildung 3.2 b)), oder wie bei dem Flüssigkristall 5CB ist sogar nur eine mit der Frequenz ansteigende Absorption bemerkbar [56]. Um einen größeren Frequenzbereich abzudecken, wird bereits auf die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie zurückgegriffen und die Flüssigkristalle der Reihe der nCBs sowie PCH5 und PCH7 wurden so in dem Frequenzbereich von 2 THz bis 15 THz untersucht [57]. Anhand von Simulationen basierend auf theoretischen Rechnungen, welche sich der Dichtefunktionaltheorie bedienen, werden viele der gefundenen Schwingungsmoden

intramolekularen Vibrationen ganzer Molekülgruppen zugeordnet. Näheres hierzu befindet sich in Kapitel 6. Mit einer neueren Zeitbereichsmethode, die den Vorteil der gleichzeitigen Bestimmung des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten polarisationsabhängig beinhaltet (siehe Kapitel 6), wurde bereits der Flüssigkristall 5CB polarisationsabhängig über einen breiteren Spektralbereich untersucht, während zum Vergleich Rechnungen für den nicht polarisierten Fall genutzt wurden [58].

Viele Flüssigkristalle, welche aus nur einer Molekülsorte bestehen, liegen bei Raumtemperatur nicht in der flüssigkristallinen Phase vor. Dadurch eignen sich diese häufig nicht als Basismaterial schaltbarer Bauteile. Es kann allerdings auch sein, dass die gewünschten Anforderungen wie beispielsweise eine höhere Doppelbrechung oder eine niedrigere Viskosität nicht durch einen einzigen reinen Flüssigkristall erfüllt werden können. Deshalb wird in Bauteilen häufig auf Mischungen zurückgegriffen, die eine Vielzahl an verschiedenen Flüssigkristallmolekülen beinhalten oder sogar Additive enthalten, welche an sich keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweisen. Neben der Grundlagenforschung, häufig an Reinsubstanzen, gilt es daher ebenfalls die Eigenschaften von Mischungen zu charakterisieren. Im THz-Frequenzbereich wurden im Laufe der letzten Jahre verschiedenste Mischungen wie beispielsweise BL037 [59]–[61], E7 [60], [62], MBBA [42], GT3-23001 [61], [63], 1855 [64] 48, fluorisierte Flüssigkristalle [65] und Mischungen mit Flüssigkristallen negativer dielektrischer Anisotropie [53] analysiert. Auch die Beimischung von SiO_2 war die Grundlage einer Untersuchungsreihe im THz-Frequenzbereich [66]. Eine hohe Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich und gleichzeitig einen schmalen Dichroismus zeigen zumeist Mischungen mit einer Isothiocyanatgruppe [47], [67], [68]. Deshalb bieten sich diese Mischungen für spätere Anwendungen besonders an, wie detaillierter in Kapitel 9.1 beschrieben wird.

3.2 Schaltbare THz-Bauelemente

Neben der Entwicklung neuer THz-Quellen und Detektoren werden verschiedenste Elemente benötigt um THz-Wellen zu manipulieren. Darunter fallen Linsen [69], Filter [70], Polarisatoren (siehe Kapitel 4.2), Reflektoren [71] oder auch Wellenleiter [72] und Weichen [73]. Neben diesen statischen Elementen sind schaltbare Bauteile im THz-Frequenzbereich für viele Anwendungen von großer Bedeutung. Sie bieten die Möglichkeit, Prozesse zu beschleunigen oder auch erst zu ermöglichen. Die Entwicklung schaltbarer Elemente geht dabei in verschiedene Richtungen. So existieren mechanisch, thermisch, optisch, magnetisch und elektrisch schaltbare Bauteile, basierend auf Graphen, verschiedensten Halbleitermaterialien, Ferriten und Flüssigkristallen [74]–[79]. Eine Übersicht ist in dem Artikel von Rahm et al. zu finden [80].

Flüssigkristall basierte Bauteile erlangten in den letzten Jahren eine immer größere Beliebtheit, was sich in der Vielzahl an Publikationen in diesem Feld widerspiegelt. Aufgrund der großen Anzahl an vorhandenen Flüssigkristallen und der Möglichkeit entsprechende Mischungen herzustellen, eignen sich Flüssigkristalle hervorragend als Basismaterial für schaltbare Elemente. Häufig ist eine spezifische Anpassung möglich und es können unter anderem hohe Modulationstiefen erlangt werden. Beispielsweise kann der Brechungsindex beider Achsen für einen schaltbaren Bragg-Spiegel [81] so optimiert werden, dass für einen Schaltzustand der

Brechungsindex passend zum alternierend genutzten Kunststoff gewählt wird, während der Brechungsindex der anderen Achse davon abweicht.

Weiterhin erlauben es Flüssigkristalle prinzipiell schaltbare Bauteile zu entwickeln, welche einen großen Frequenzbereich abdecken können. Dies wird beispielsweise über die relativ konstante Doppelbrechung im gesamten Frequenzbereich von 0,5 THz bis 12 THz, wie in Kapitel 6 näher erläutert, ermöglicht.

Die Schaltzeiten von Bauteilen, basierend auf Flüssigkristallen, sind aufgrund der bisher verwendeten recht dicken Flüssigkristallschichten je nach späterem Anwendungsgebiet jedoch häufig noch nicht schnell genug. Hier bieten sich neben weiteren Optimierungen der Flüssigkristallmischungen neuartige Designstrukturen der Bauteile an, welche beispielsweise Reflexionsanordnungen verwenden, wie der von N. Vieweg vorgeschlagene Prismenmodulator [8] oder die von D. Zografopoulos et al. modulierte und durch Flüssigkristalle schaltbare Metamaterialstruktur [82].

Neben diesen rein anwendungsbezogenen Vorteilen der Verwendung von Flüssigkristallen in schaltbaren Bauelementen bietet sich deren Nutzung auch aus kostenspezifischen Gründen an. Sobald das entsprechende Bauteil konstruiert und der passende Flüssigkristall ausgewählt worden ist, kann eine Massenproduktion zumindest aus Sicht des Flüssigkristalls relativ leicht realisiert werden, da Flüssigkristalle kostengünstig produziert werden können. Dies wird unterstützt durch die vorhandenen Anlagen, welche in der Displaytechnologie bereits zum Einsatz kommen.

Einige Prototypen oder auch Vorschläge von auf Flüssigkristallen basierenden Bauteilen sind bereits in diversen Publikationen vorgestellt worden. Darunter fallen unter anderem schaltbare Filter [83]–[86], Polarisatoren [87], [88], Beugungsgitter [89], [90], eine Linse [91], ein Fabry-Perot Etalon [92], eine Strahlenkung [93], mit Flüssigkristallen gefüllte photonische Kristalle [94], [95], eine Fresnel Zonenplatte [96], eine verdreht nematische Zelle [97], eine frequenzselektive Oberfläche [98] sowie eine Vielzahl an Elementen, welche auf Metamaterialen basieren [99]–[104] und Phasenschiebern [78], [105]–[109]. Eine mögliche Anwendung liegt im Bereich der industriellen Qualitätskontrolle in bildgebenden Verfahren im THz-Frequenzbereich basierend auf einer mit Flüssigkristallen schaltbaren Maske [110]. Letztgenannte Phasenschieber gehören zu den ersten schaltbaren Bauteilen im THz-Frequenzbereich, zeigen die im Wesentlichen ausgenutzten Eigenschaften der Flüssigkristalle und werden deshalb im folgenden Kapitel 3.2.1 exemplarisch genauer vorgestellt.

3.2.1 Phasenschieber

Phasenschieber zählen zu den ersten im THz-Frequenzbereich entwickelten schaltbaren Bauteilen, welche Flüssigkristalle als Basismaterial verwenden [78]. Aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Komplexität in der einfachsten Ausführung eignen sie sich hervorragend, um die wesentlichen Anforderungen auch in anderen schaltbaren Elementen an die verwendeten Flüssigkristalle zu erläutern. Der zuerst vorgestellte Phasenschieber nutzte zur Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle bzw. zur Zustandsänderung ein magnetisches Feld. Bevorzugt werden jedoch häufig aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit elektrisch schaltbare

Bauteile, sodass hier die Funktionsweise eines solchen exemplarisch demonstriert werden soll. Eine mögliche Anwendung kann in der Verwendung des Phasenschiebers als Verzögerungseinheit in einem THz-Zeitbereichsspektrometer liegen. Eine häufig mechanische Komponente wird damit kostengünstig durch ein elektrisch schaltbares Bauteil ersetzt.

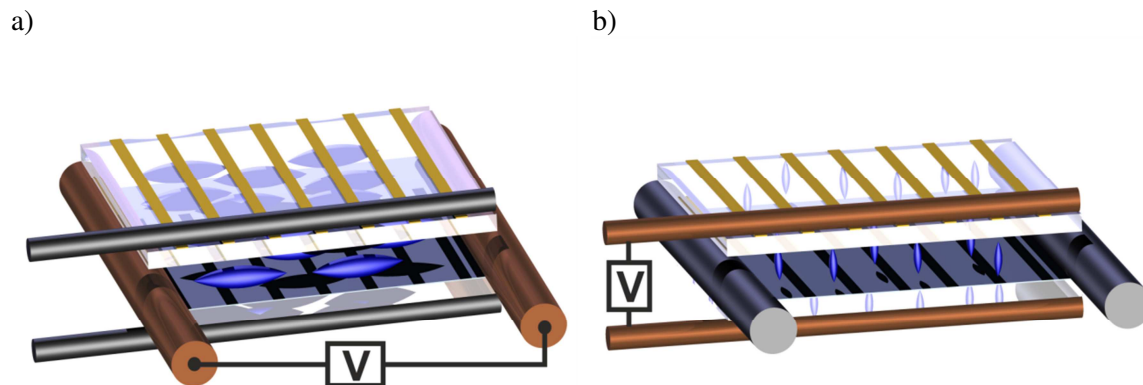


Abbildung 3.4: Aufbau und Funktionsweise eines Phasenschiebers mit seinen beiden unterschiedlichen Schaltzuständen a) für den Zustand 1 und b) für den Zustand 2. Das jeweils aktive Elektrodenpaar ist kupferfarben dargestellt, während das zweite Paar schwarz erscheint.

Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau des Phasenschiebers. Wie bei den Flüssigkristallzellen, welche zur Charakterisierung verwendet werden (siehe Kapitel 4.4.1), besteht das Bauteil aus zwei Fused Silica Fenstern, die durch zwei Kupferelektroden voneinander getrennt sind. Die Kupferelektroden dienen neben ihrer Funktion als Abstandhalter zum Anlegen einer Spannung und erlauben es, die Flüssigkristallmoleküle wie in Abbildung 3.4 a) auszurichten. Auf die Oberfläche beider Fenster ist eine Gitterstruktur aus Indiumzinnoxid in der gleichen Orientierung angebracht, welche es erlaubt, ebenfalls durch eine angelegte Spannung die Flüssigkristallmoleküle umzuorientieren, sodass der zweite Schaltzustand hergestellt wird. Da die Gitterstruktur gleichzeitig als Polarisator dient, ist es wichtig, dass der Phasenschieber so in den Strahlengang implementiert wird, dass die Polarisation der THz-Strahlung senkrecht zur Richtung der Streifenleitungen verläuft. Unter Verwendung eines positiv dielektrischen Flüssigkristalls wird die einfallende THz-Welle im Schaltzustand 1 durch die außerordentlichen Materialparameter des Flüssigkristalls beeinflusst, während im Schaltzustand 2 die ordentlichen Materialparameter entscheidend sind.

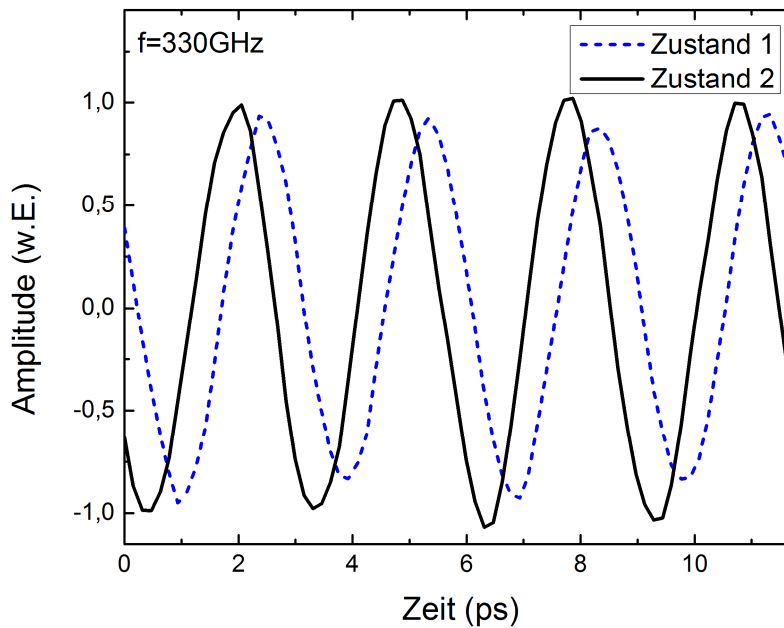


Abbildung 3.5: Aufgenommene Messkurve mit Hilfe eines cw-THz-Systems bei einer Frequenz von 330 GHz für die beiden Schaltzustände des Phasenschiebers. Der verwendete Flüssigkristall ist die Mischung BL037 und die Messung wurde bei einer Temperatur von 23°C und damit in der nematischen Phase des Flüssigkristalls durchgeführt.

Am besten lässt sich die Auswirkung des Phasenschiebers auf eine THz-Welle anhand der aufgenommenen Messungen an einem cw-THz-System (continuous wave, engl.: Dauerstrich) erklären [111], [112]. Dieses emittiert THz-Strahlung einer einzelnen Frequenz, hier 330 GHz, und das elektrische Feld kann somit durch einen einfachen sinusartigen Verlauf beschrieben werden:

$$E(\omega, t) = E_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.2)$$

Wie bereits erwähnt, führt das Schalten des Bauteils von einem Zustand in den anderen dazu, dass die einfallende THz-Welle unterschiedliche Brechungsindizes erfährt. Dies impliziert eine Phasenverschiebung von

$$\Delta\varphi = \frac{\omega d}{c_0} \Delta n \quad (3.3)$$

bei einer Dicke der Flüssigkristallschicht d und äußert sich wie in Abbildung 3.5 gezeigt durch eine zeitliche Verschiebung des sinusartigen Verlaufs. Die maximale Phasenverschiebung ist durch die Doppelbrechung des Flüssigkristalls gegeben, hängt aber zusätzlich linear von der Frequenz ab. Interessant ist aufgrund des periodischen Verlaufs der Sinuswelle vor allem für die Verwendung des Phasenschiebers in einem cw-System eine Phasenverschiebung von 2π . Dann überlagern sich die Sinuswellen beider Zustände und eine vollständige Welle kann beschrieben werden. Mit dem vorgestellten Bauteil wird diese Phasenverschiebung bei einer Frequenz von

776 GHz erlangt [8]. Die unterschiedliche Amplitude der gezeigten Messdaten ist auf die Anisotropie der Absorption in beiden Polarisationsachsen zurückzuführen.

Anhand dieses einfachen Beispiels lassen sich bereits zwei wesentliche Eigenschaften aufzeigen, die ein Flüssigkristall für die Verwendung in schaltbaren Bauteilen im THz-Frequenzbereich zumeist besitzen sollte. Zum einen eine möglichst große Doppelbrechung (siehe hierzu auch Kapitel 9.1), und zum anderen eine möglichst kleine Anisotropie in der Absorption.

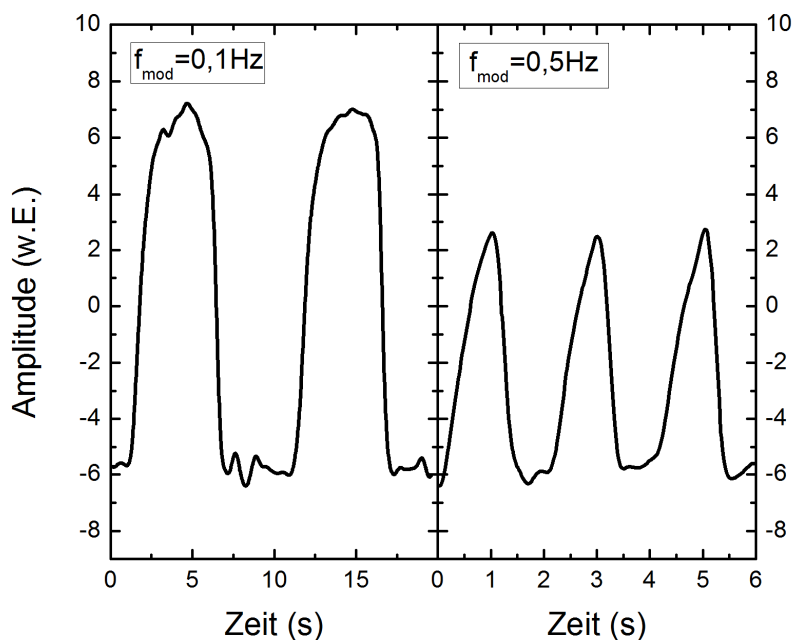


Abbildung 3.6: THz-Amplitude bei einer THz-Frequenz von 400 GHz in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz f_{mod} des Phasenschiebers.

Eine weitere wichtige Größe in schaltbaren Bauelementen ist die Schaltgeschwindigkeit. Um eine Richtgröße zu erhalten, in welchem Zeitfenster eine Schaltung durchgeführt werden kann, wird der gezeigte Phasenschieber zwischen den beiden Zuständen mit unterschiedlichen Modulationsfrequenzen hin und her geschaltet. Dafür wird eine THz-Welle von 400 GHz verwendet, da in diesem Fall nahezu ein Phasensprung von π erfolgt, was bei fester Zeitachse im THz-System ein Umschalten von maximaler Amplitude zu minimaler Amplitude nach sich zieht. Exemplarisch sind die aufgenommenen Messdaten für die Modulationsfrequenzen von 0,1 Hz und 0,5 Hz in Abbildung 3.6 gezeigt. Bei einer Modulationsfrequenz von 0,1 Hz kann der Phasenschieber beide Zustände erreichen, was man an der annähernd gleichen Amplitude in positiver sowie negativer Richtung erkennen kann. Jedoch bereits ab einer Modulationsfrequenz von 0,5 Hz erhält man nicht mehr die volle Modulationstiefe und bei höheren Frequenzen kann gar keine Modulation mehr beobachtet werden. Auffällig ist, dass bei 0,5 Hz der Zustand 2 weiterhin vollständig erlangt wird, während lediglich der Zustand 1 nicht mehr hergestellt werden kann. Dies liegt vermutlich an der kleineren Dicke der Flüssigkristallschicht bzw. dem

kleineren Abstand der beiden Elektroden in dieser Richtung und dem damit verbundenen höheren elektrischen Feld bei gleicher verwendeter Spannung. Wie bereits erwähnt, erhält man die typischen Schaltzeiten im niedrigen Sekundenbereich mit dieser Konstruktion des Phasenschiebers.

4 Experimentelle Methoden

4.1 Verwendete THz-Systeme

Zur Untersuchung von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich kommen verschiedene Systeme zum Einsatz. Diese sind entsprechend den gewünschten Anforderungen ausgewählt worden und werden in den nachfolgenden Unterkapiteln vorgestellt. Begonnen wird in Kapitel 4.1.1 zunächst mit einem THz-Spektrometer, welches zur Untersuchung innerhalb des Frequenzbereichs von 0,2 THz bis ca. 4 THz verwendet wird. Mit diesem werden die Materialparameter der untersuchten Flüssigkristalle ermittelt. Das zweite vorgestellte Spektrometer basiert auf durch Plasma erzeugter und detektierter THz-Strahlung und kann für einen Bereich von 5 THz bis 15 THz verwendet werden. Im Vergleich zu einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) kann aufgrund der kohärenten Detektion neben der Absorption der Brechungsindex eines Materials simultan bestimmt werden. Die hiermit durchgeführten Messungen sind an der Technischen Universität Dänemarks (DTU) in Lyngby erfolgt. Im darauffolgenden Kapitel wird ein System zur Erzeugung starker THz-Felder ($E \approx 100 \text{ kV/cm}$) erläutert, welches für die Messung des Kerr-Effekts verwendet wird. Dieses System befindet sich am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz.

4.1.1 Terahertz-Zeitbereichsspektrometer

Für die spektroskopische Untersuchung der Flüssigkristalle wird zumeist ein Spektrometer der folgenden Art verwendet. Dabei handelt es sich um ein in der AG Experimentelle Halbleiterphysik an der Philipps-Universität Marburg befindliches THz-Zeitbereichsspektrometer [113], [114]. In einer Freistrahlanordnung wird gepulste THz-Strahlung mit einer Pulslänge von wenigen Pikosekunden erzeugt. Dieses System zeichnet sich durch ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis im Frequenzbereich von 0,3 THz bis 4 THz aus. Aufgrund der kohärenten Detektion der THz-Strahlung kann mit diesem Spektrometer der komplexe Brechungsindex vollständig ermittelt werden.

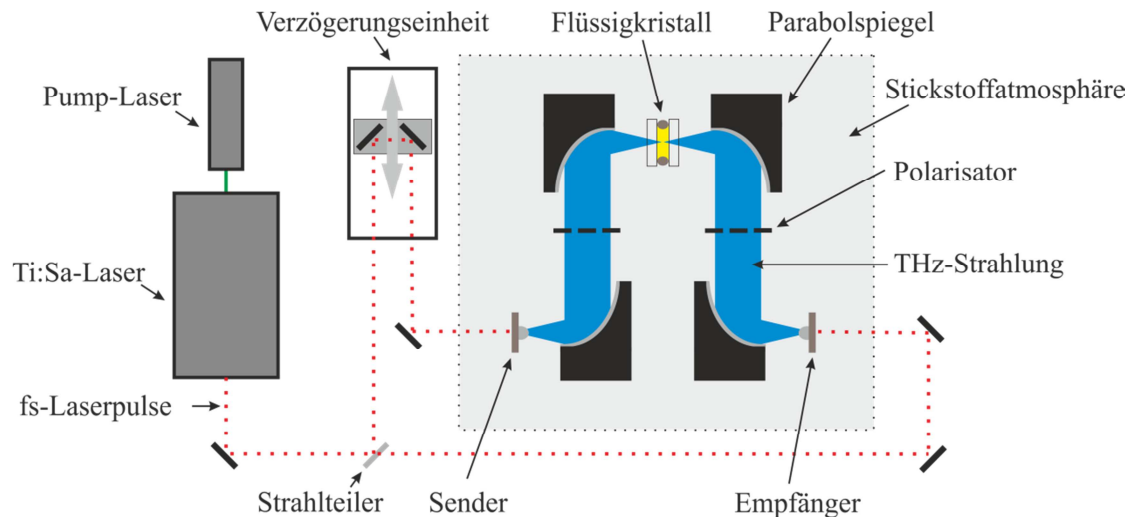
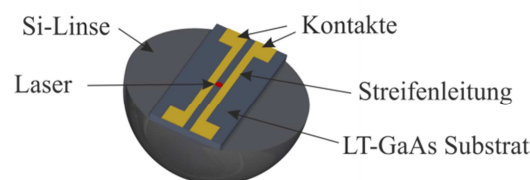


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des verwendeten THz-Spektrometers für die spektroskopischen Untersuchungen im Bereich von 0,5 THz bis 2,5 THz.

Ein Titan:Saphir Laser „Tsunami“ der Firma Spectra Physics wird von einem Laser „Millenia“ derselben Firma mit kontinuierlicher Strahlung bei 532 nm und einer Leistung von 5 W optisch gepumpt. Der „Tsunami“ erzeugt Pulse einer zeitlichen Dauer von 70 Femtosekunden (fs) mit einer Repetitionsrate von 80 MHz bei der Zentralwellenlänge von 780 nm und einer mittleren Leistung von 650 mW. Um eine Zerstörung der Antennen zu verhindern, wird nur ein Teil der Leistung (je ca. 40 mW pro Antenne) verwendet. Ein Strahlteiler trennt die Laserstrahlung im Verhältnis 50/50 zur Erzeugung und Detektion auf. Während die fs-Pulse direkt auf die Empfängerantenne geleitet werden, durchlaufen diese auf der Senderseite zunächst eine Verzögerungseinheit, bevor die Antenne erreicht wird. An der fotoleitenden Antenne (siehe nächster Abschnitt) werden THz-Pulse erzeugt, welche divergent austreten. Durch einen Parabolspiegel wird die THz-Strahlung zunächst kollimiert, durchläuft einen Polarisator und wird schließlich durch einen weiteren Parabolspiegel auf die zu untersuchende Probe, hier eine Flüssigkristallzelle, fokussiert. Anschließend folgt wiederum eine Kollimation bevor die THz-Strahlung auf den Detektor fokussiert wird. Die Polarisatoren dienen zur Gewährleistung einer linearen Polarisation und werden in Kapitel 4.2 nochmals genauer vorgestellt.

a)



b)

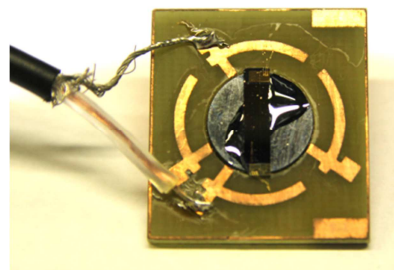


Abbildung 4.2: a) Schematischer Aufbau einer THz-Antenne. Der Laserpuls erzeugt freie Ladungsträger, welche im elektrischen Feld zwischen den Streifenleitungen beschleunigt werden. b) Die Si-Linse, das GaAs-Substrat sowie die darauf befindlichen Kontakte sind gut erkennbar. Die Streifenleitungen sind jedoch zu fein. Auf der Si-Linse sind zusätzlich überschüssige Kleberreste zu finden, da die Antenne auf die Linse aufgeklebt wird.

Als Sender und Empfänger kommen jeweils fotoleitende Antennen zum Einsatz (Abbildung 4.2). In der Abbildung unter a) verdeutlicht eine schematische Zeichnung den Aufbau, während b) eine verwendete Antenne aus dem Laborsystem zeigt. Die Antenne besteht aus einem LT-GaAs-Substrat (LT: engl. low temperature grown), auf welchem sich zwei Streifenleitungen aus Gold befinden. Die Streifenleitungen sind beim Sender 10 μm voneinander entfernt und haben eine Länge von ca. 1 cm. Beim Detektor sind die Streifenleitungen 20 μm voneinander getrennt und haben ebenfalls eine Länge von ca. 1 cm. Zusätzlich befindet sich in der Mitte der Streifenleitungen eine Verengung, sodass dort nur ein Abstand von 5 μm zwischen den beiden Kontakten vorliegt. Die Struktur sieht aus wie ein H, welches in der Mitte durch die Lücke getrennt ist und wird als Dipolstruktur bezeichnet. In diese Lücke, bzw. beim Sender zwischen die Streifenleitungen, wird der Laserpuls fokussiert.

Der Laserpuls erzeugt im Halbleitermaterial bewegliche Ladungsträger, welche beim Sender durch ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt werden. Das elektrische Feld zwischen den Streifenleitungen wird durch die an die Kontakte angelegte elektrische Spannung von 40 V hergestellt. Die kurze Anregungsdauer bewirkt die Abstrahlung von elektromagnetischer Strahlung im THz-Frequenzbereich [115], mit einer Feldstärke proportional zur zeitlichen Ableitung der Stromdichte j :

$$\vec{E}_{THz} \propto \frac{\partial j}{\partial t} \quad (4.1)$$

Der Empfänger arbeitet nach einem ähnlichen Prinzip. Der Laserpuls erzeugt wiederum bewegliche Ladungsträger mit einer Ladungsträgerdichte $n(t)$, welche durch den einfallenden THz-Puls beschleunigt werden. Über folgendes Faltungsintegral kann der elektrische Strom bestimmt werden:

$$i(\tau) \propto \frac{1}{T} \int_0^T E_{THz}(t) \cdot n(t - \tau) dt \quad (4.2)$$

T gibt hierbei die Repetitionsrate des Lasers an. Der optische Puls und auch die Ladungsträgerlebensdauer [116] ist kürzer als der zu detektierende THz-Puls. Somit wird durch einen Laserpuls nur ein Teil des THz-Pulses erfasst und in einen messbaren Strom umgewandelt, sodass der Strom als linear zum momentanen elektrischen Feld angenommen werden kann:

$$i \propto E_{THz} \quad (4.3)$$

Es entsteht ein elektrischer Strom proportional zum elektrischen Feld des THz-Pulses, welcher an den beiden Kontakten der Antenne gemessen wird. Die gemessenen Ströme sind zumeist im nA-Bereich zu finden. Dementsprechend wird zur Verbesserung der Signalqualität das am Sender angelegte elektrische Feld moduliert. Dies erlaubt die Strommessung mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (Stanford Research Systems Model 830SR DSP) [117].

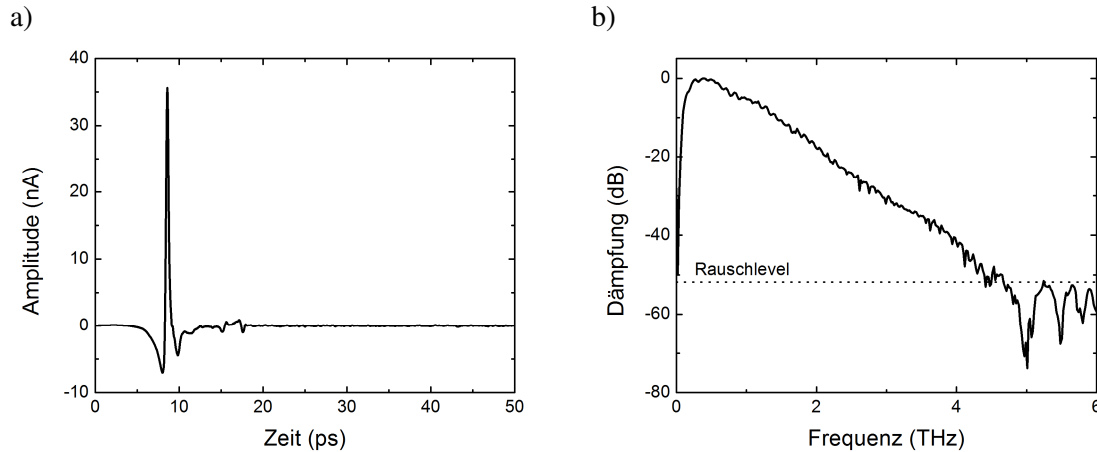


Abbildung 4.3: a) Gemessener THz-Puls mit dem vorgestellten Spektrometer. b) Eine Fourier-Transformation liefert die spektralen Informationen.

Mittels einer Verzögerungseinheit (PI, M-521.DG) wird das zeitliche Eintreffen beider Pulse am Detektor variiert. So kann der zeitliche Verlauf des THz-Pulses kohärent detektiert werden (siehe Abbildung 4.3 a)). Die zwei kleinen Pulse zwischen 15 ps und 20 ps sind auf Mehrfachreflexionen im Halbleitersubstrat der beiden Antennen zurückzuführen. Eine Fourier-Transformation liefert aus den gewonnenen Zeitbereichsdaten die für die weitere Auswertung wichtigen Frequenzinformationen in Form von Amplitude und Phase. Ein typisches Amplitudenspektrum zeigt Abbildung 4.3 b). Die kleinen Oszillationen sind auf die bereits im Zeitbereich zu findenden Mehrfachreflexionen zurückzuführen. Das System liefert eine Bandbreite bis zu 4 THz mit einem Rauschlevel von etwas mehr als 50 dB.

Bereits vor der Messung ist es wichtig, das Abtastintervall Δt sowie die Anzahl an Messpunkten N so zu wählen, dass die gewünschte Frequenzauflösung Δf sowie die maximal zu detektierende Frequenz F ermittelt werden können. Hierbei gelten folgende Zusammenhänge:

$$F = \frac{1}{2 \cdot \Delta t} \quad (4.4)$$

$$\Delta f = \frac{1}{N \cdot \Delta t} \quad (4.5)$$

Umgeben ist der komplette THz-Strahlengang von einer mit Stickstoff gefluteten Box, welche die im THz-Frequenzbereich stark ausgeprägten Rotationsschwingungen der Wassermoleküle in normaler Umgebungsluft eliminiert [118].

4.1.2 System zur Erzeugung breitbandiger THz-Strahlung

Das bisher vorgestellte THz-System beschränkt sich typischerweise auf einen Frequenzbereich von 0,05 THz bis zu 4,5 THz [119]. In den niedrigen Frequenzbereich findet ein nahtloser Übergang in den Mikrowellenbereich zu rein elektronischen Quellen statt. Im höheren Frequenzbereich kann auf Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) zurückgegriffen werden, allerdings mit stark abnehmendem Signal zu Rausch Verhältnis in den THz-Frequenzbereich. Der entstehende Zwischenbereich kann durch nichtlineare Effekte in Kristallen wie beispielsweise GaP [120], GaSe [121] oder ZnTe [122] vermindert werden. Diese

zeigen jedoch Phononenabsorptionsbanden, welche sich negativ auf THz-Erzeugung und Detektion auswirken [123]. Aus diesem Grund ist der im Folgenden vorgestellte, recht neue Ansatz, durch Generation und Detektion von breitbandiger THz-Strahlung in Luft eine gute Alternative.

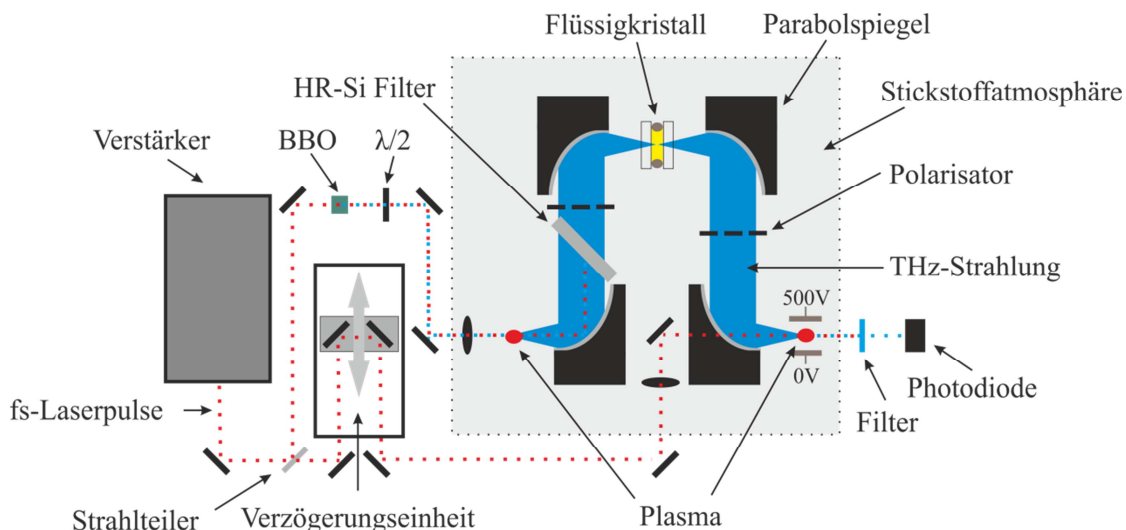


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des verwendeten Breitband-THz-Spektrometers für die spektroskopischen Untersuchungen bis zu 15 THz.

Abbildung 4.4 zeigt das verwendete Spektrometer der DTU in Dänemark in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Uhd Jepsen [58]. Ein Verstärkersystem liefert 35 fs Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von 1 kHz mit einer Leistung von 1 mJ. Durch einen Strahlteiler findet eine Aufteilung statt, sodass ein Pfad für die THz-Generation und der zweite zur Detektion der THz-Strahlung genutzt werden kann. Für die Erzeugung durchläuft der Laserpuls einen 100 μm dicken nichtlinearen BBO-Kristall, damit Strahlung der zweiten Harmonischen bei einer Wellenlänge von 400 nm erhalten wird. Die Polarisation der zweiten Harmonischen ist zunächst senkrecht zur Anregungswellenlänge von 800 nm und wird durch ein $\lambda/2$ -Plättchen gedreht, sodass beide Wellenlängen in der gleichen Polarisation vorliegen. Dies bewirkt später einen nahezu linear polarisierten THz-Puls und erhöht die gewonnene THz-Feldstärke [124]. Eine Linse fokussiert beide Wellenlängen gleichermaßen und es entsteht ein Plasma. Durch einen Vierwellenmischprozess aufgrund der Nichtlinearität dritter Ordnung von Luft und nichtlineare Ströme im Plasma wird ein THz-Puls erzeugt [125], [126]. Hierbei ist die Phasendifferenz zwischen den 400 nm und 800 nm Pulsen entscheidend für eine effiziente THz-Erzeugung [124]. Diese kann über den Abstand des BBO-Kristalls zum Plasma eingestellt werden.

Wie in dem bereits vorgestellten Spektrometer findet die THz-Strahlführung mittels vier Parabolspiegeln statt. Im ersten kollimierten Bereich befindet sich ein Silizium-Block, welcher die übrig bleibenden optischen Strahlen aus dem Strahlengang herausfiltert. Anschließend folgt ein Polarisator, der sicherheitshalber implementiert wird, da die Flüssigkristallmessungen sehr stark auf eine lineare Polarisation angewiesen sind. Obwohl die Detektion ebenfalls sensitiv auf

nur eine Polarisationsrichtung sein sollte, hat sich gezeigt, dass ein weiterer Polarisator nach der Probe im zweiten kollimierten Bereich der THz-Strahlung sinnvoll ist.

Der zweite Anteil des optischen Pulses, welcher für die Detektion der THz-Strahlung benötigt wird, durchläuft zunächst eine Verzögerungseinheit. Diese dient, wie bereits bei dem in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Zeitbereichsspektrometer, dem zeitlichen Abtasten des zu detektierenden THz-Pulses. Der optische Puls wird anschließend fokussiert und es entsteht wiederum ein Plasma am Ort des zweiten THz-Fokus. Das THz-Feld generiert hier durch nichtlineare Prozesse Licht der zweiten Harmonischen (400 nm) [127]. Ein elektrisches Feld, erzeugt durch eine Gleichspannung von 500 V, erlaubt hierbei eine feldaufgelöste Detektion, sodass die Intensitätsänderung des frequenzverdoppelten Lichtes proportional zum elektrischen Feld des THz-Pulses ist. Abschließend wird das Laserlicht gefiltert, sodass nur noch Licht der Wellenlänge von 400 nm mittels einer Photodiode detektiert wird.

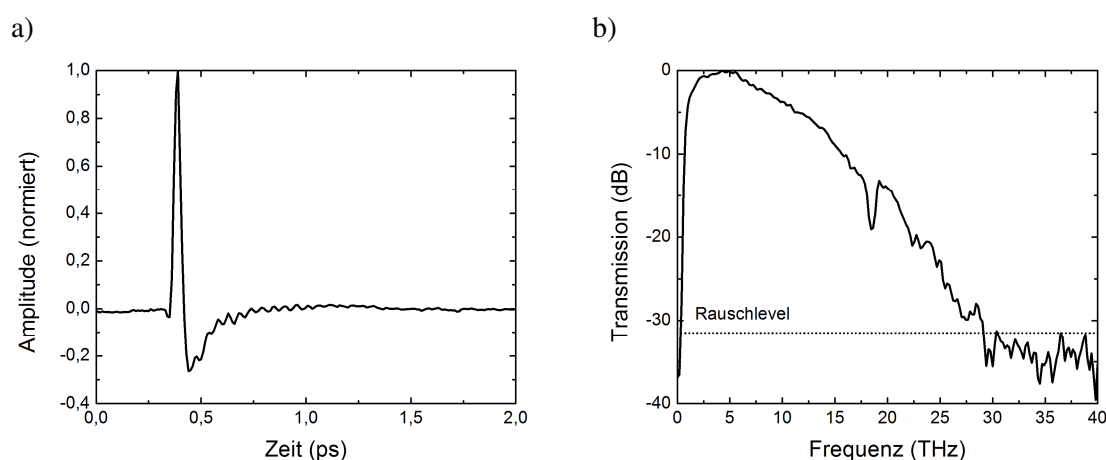


Abbildung 4.5: a) Aufgenommener THz-Puls im Zeitbereich. b) Mittels Fourier-Transformation erhaltenes Spektrum zeigt eine Bandbreite bis zu ca. 25 THz.

Abbildung 4.5 a) zeigt einen mit dem Breitband-Spektrometer aufgenommenen THz-Puls. Im Vergleich zu dem gezeigten Zeitbereich in Abbildung 4.3 a) fällt sofort die unterschiedliche Zeitachse auf. Diese ist wesentlich kürzer, da der gemessene THz-Puls steilere Flanken und somit weit unterhalb einer Pikosekunde liegt. Dies hat zur Folge, dass eine kleinere Schrittweite gewählt werden muss, um den Puls aufzunehmen und die komplette Bandbreite zu erhalten (siehe dazu Formel (4.4)). Eine Messung nimmt dementsprechend wesentlich mehr Zeit in Anspruch als mit dem im Kapitel 4.1.1 vorgestellten System. Die frequenzabhängigen Informationen sind in Abbildung 4.5 b) dargestellt. Man kann sehr gut erkennen, dass mit diesem Aufbau prinzipiell Informationen bis zu ca. 25 THz gewonnen werden können. Das Spektrum verläuft leicht abfallend zu höheren Frequenzen aber stetig und zeigt lediglich einen Einbruch bei 18 THz. Dieser ist auf eine Absorption des im Strahlengang befindlichen Siliziumwafers zurückzuführen [128].

4.1.3 System zur Erzeugung starker THz-Felder

Die elektrischen Feldstärken der THz-Strahlung liegen bei Spektrometern, die auf photoleitenden Antennen und nicht verstärkten Lasersystemen basieren, typischerweise

unterhalb von 2 kV/cm [129]–[131]. Diese Feldstärken sind nicht ausreichend, um nichtlineare Effekte in Flüssigkristallen zu beobachten und eignen sich dementsprechend gut für spektroskopische Untersuchungen. Für die Untersuchung der nichtlinearen Effekte im THz-Frequenzbereich wird daher eine andere Strahlungserzeugung gewählt (siehe Abbildung 4.6). Diese basiert auf einem Verstärkersystem, welches ebenfalls fs-Pulse bei einer Wellenlänge von 800 nm liefert. Die Erzeugung eines THz-Pulses erfolgt durch optische Gleichrichtung in einem LiNbO₃-Kristall [132]. Die unterschiedlichen Brechungsindizes für THz- und optische Wellen innerhalb des Kristalls verhindern prinzipiell eine effiziente THz-Abstrahlung [133]. Um diesen Effekt zu minimieren, wird die Wellenfront des optischen Pulses vorher durch ein Gitter angepasst [134] und der Kristall entsprechend geschnitten [135]. Mit dieser Anordnung können Feldstärken in der Größenordnung von MV/cm im Pulsmaximum erlangt werden [135], [136]. Für weitere Informationen zur THz-Erzeugung mittels eines LiNbO₃-Kristalls sei auf Fachliteratur verwiesen [131], [137].

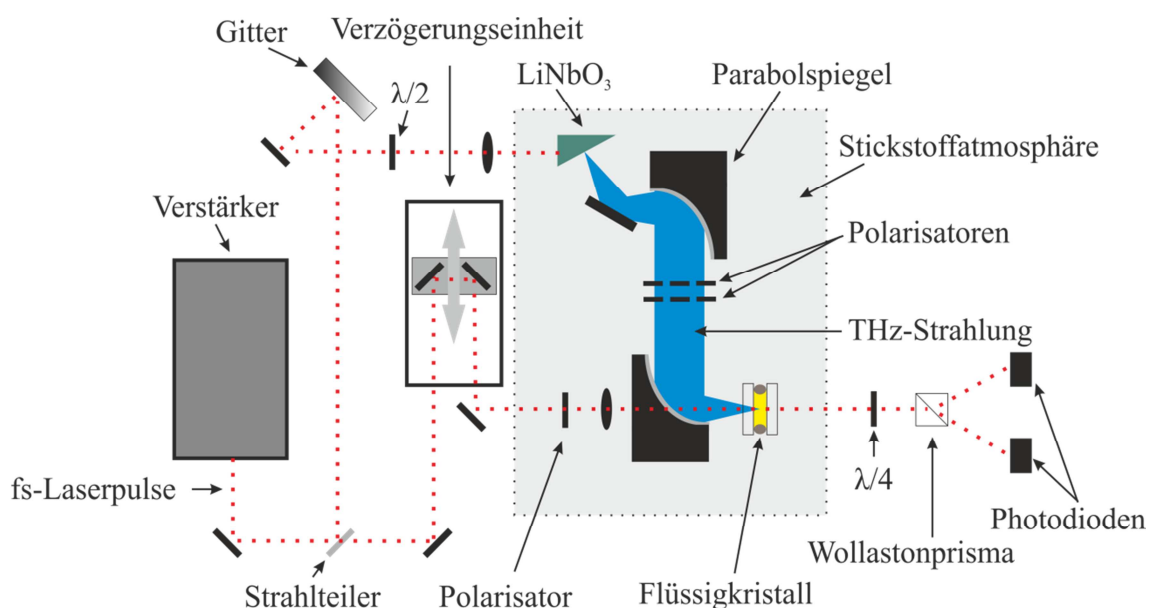


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des verwendeten THz-Systems für die Messung des Kerr-Effekts an dem Flüssigkristall 6CHBT.

Bei der Untersuchung des Kerr-Effekts, (siehe Kapitel 8) wird die THz-Strahlung dazu verwendet, den Flüssigkristall zu beeinflussen, um eine Änderung der Polarisationsrichtung eines optischen Pulses zu erzeugen. Um dies intensitätsabhängig durchführen zu können, sind zwei THz-Polarisatoren in den THz-Strahlengang eingebracht. Durch eine Rotation des ersten Polarisators kann die auf die Probe auftreffende elektrische THz-Feldstärke eingestellt werden. Ansonsten wird die Strahlführung durch Parabolspiegel gewährleistet, sodass die THz-Strahlung auf die Flüssigkristallzelle fokussiert wird. Für die zeitaufgelöste Detektion der Manipulation des Flüssigkristalls durch das THz-Feld wird ein kleiner Teil der Laserleistung durch den gezeigten Strahlteiler über eine Verzögerungseinheit geleitet. Dies ermöglicht ein Abrastern des erhaltenen Kerr-Signals analog zur THz-Detektion in einem THz-Zeitbereichsspektrometer (siehe Kapitel 4.1.1). Anschließend wird der optische Puls mit einer um 45° zur THz-Polarisation gedrehten Polarisation kollinear mit dem THz-Puls in der

Flüssigkristallzelle überlagert. Weiterhin durchläuft der optische Puls eine $\lambda/4$ -Platte, welche so eingestellt ist, dass ohne THz-Feld aus dem linear polarisierten Licht zirkular polarisiertes Licht entsteht. Das folgende Wollaston-Prisma teilt die Strahlung deshalb gleichmäßig auf zwei Fotodioden auf und die Differenzspannung der beiden Fotodioden liefert für diesen Fall dementsprechend kein Signal. Sorgt das THz-Feld jedoch für eine Drehung der Polarisation des optischen Strahles, wird durch die $\lambda/4$ -Platte elliptisch polarisiertes Licht erzeugt und die gemessene Differenzspannung nimmt von Null verschiedene Werte an. Dieser Aufbau entspricht demjenigen, welcher auch zur Untersuchung des Kerr-Effekts an Flüssigkeiten [138] und Gläsern [139] verwendet wird.

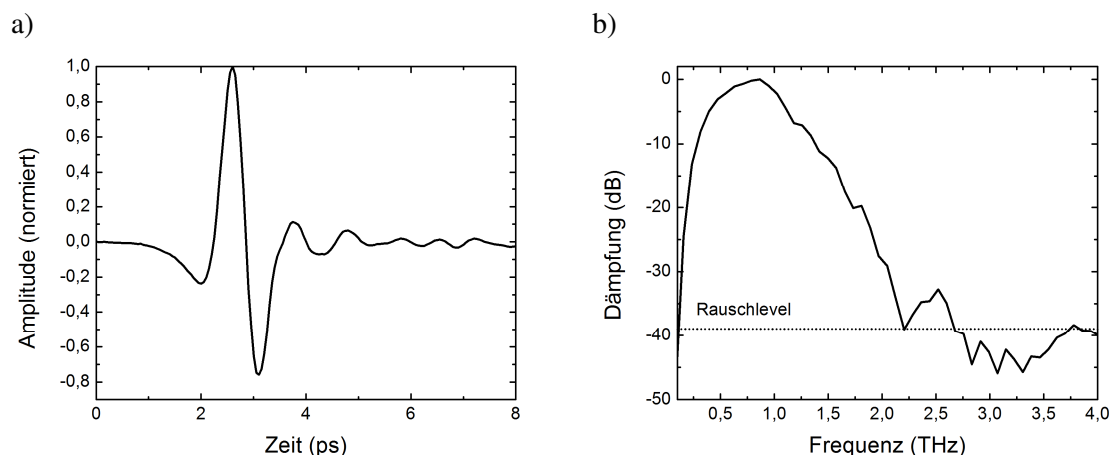


Abbildung 4.7: a) Aufgenommener THz-Puls mit einem ZnTe-Kristall anstelle des Flüssigkristalls b) Mittels Fourier-Transformation gewonnene frequenzabhängige Informationen.

Um später die gewonnenen Kerr-Effekt-Messdaten quantifizieren zu können, ist es wichtig, den einfallenden THz-Puls, dessen Feldstärke und dessen spektrale Informationen zu kennen. Deshalb ist der in Abbildung 4.7 gezeigte THz-Puls aufgenommen worden, indem der Flüssigkristall in Abbildung 4.6 durch einen ZnTe-Kristall ersetzt worden ist. Das mittels Fourier-Transformation gewonnene Frequenzspektrum zeigt eine Bandbreite bis zu 2 THz, wobei die meiste THz-Strahlung bei einer Frequenz von ca. 1 THz erzeugt wird. Der gewonnene THz-Puls liefert eine Maximalamplitude der elektrischen Feldstärke von 85 kV/cm.

4.2 THz-Polarisatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssigkristalle zeichnen sich aufgrund ihres Ordnungsverhaltens durch eine Anisotropie aus, welche dazu führt, dass sich für unterschiedliche Orientierungen der Flüssigkristalle unterschiedliche optische und auch THz-Eigenschaften zeigen. Aus diesem Grund ist es zur Charakterisierung und damit zur Bestimmung der Materialparameter im THz-Frequenzbereich notwendig, linear polarisierte Strahlung zu verwenden. Die durch die Antennen abgestrahlte THz-Welle kann aufgrund des gerichteten Stromflusses in der Antenne bereits als linear polarisiert betrachtet werden. Auch in dem verwendeten Breitbandsystem in Dänemark kann diese Annahme getroffen werden, da dort beide Polarisationen der am Erzeugungsprozess beteiligten optischen Pulse in der gleichen Richtung linear polarisiert sind. Dies findet seine Bestätigung in den hier vorgestellten Messungen zur Untersuchung der in den Strahlengang implementierten THz-Polarisatoren.

Üblicherweise finden Gitterpolarisatoren Verwendung, welche aus Metalldrähten bzw. -streifen hergestellt sind [140]. Elektrische Felder entlang der Streifenrichtung erzeugen ein Gegenfeld im Metall, sodass im Idealfall keine Transmission möglich ist. Senkrecht zu den Metalldrähten ist keine Ladungsträgerseparation in diesem Maße möglich und die einfallende Welle kann den Polarisator nahezu ungehindert passieren. Dabei bestimmt der Abstand der Drähte und der Drahtdurchmesser der Polarisatoren die Wellenlängen, für die der Polarisator am besten geeignet ist.

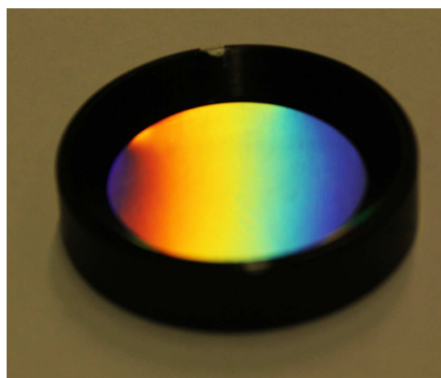


Abbildung 4.8: Verwendeter THz-Polarisator. Die verschiedenen Farben entstehen durch die nicht erkennbare Metallgitterstruktur auf der Polyethylen-Oberfläche.

Neben den von N. Vieweg bereits charakterisierten Drahtgitterpolarisatoren [8] kommt im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Polarisatorpaar zum Einsatz. Dieses stammt von der Firma Tydex (Tydex J. S. Co., Domostroitel'naya Str. 16, St. Petersburg, Russland) und ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Als Grundmaterial dient eine dünne Schicht Polyethylen, die mit einer Rillenstruktur versehen ist, welche die Form von Dreiecken besitzt. Auf eine der beiden Dreieckseiten ist jeweils eine dünne Metallschicht aufgebracht, was zu den zu sehenden verschiedenen Farben führt.

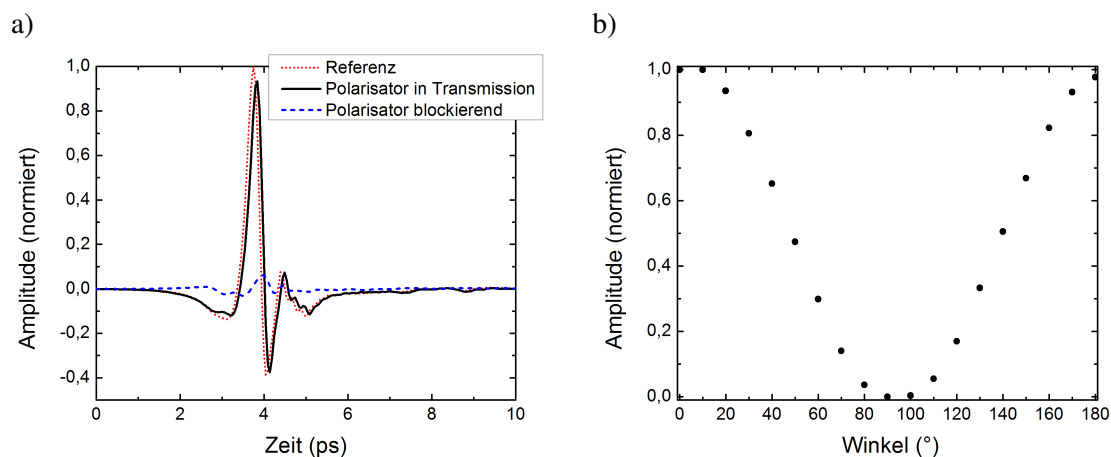


Abbildung 4.9: a) Mit dem THz-Zeitbereichsspektrometer aufgenommene Messdaten. Zum Vergleich ist eine Messung ohne Polarisator (Referenz), die Messung bei maximaler Transmission sowie bei minimaler Transmission gezeigt. b) Änderung des Winkels des Polarisators zeigt einen nahezu symmetrischen Verlauf mit einem Minimum bei ca. 90°.

Das Verhalten im THz-Frequenzbereich ist im Zeitbereich in Abbildung 4.9 a) zu sehen. Im Vergleich zu einer gemessenen Referenz sieht man für den eingebauten Polarisator in maximaler Transmission, dass das Signal leicht zeitlich verschoben ist und auch minimal in der Amplitude verkleinert ist. Dies ist im Wesentlichen auf die Polymerschicht zurückzuführen. Dreht man den Polarisator um 90° , so ist das Signal über einen Faktor 10 kleiner als in maximaler Transmission. Eine Drehung des Polarisators um insgesamt 180° zeigt einen erwarteten symmetrischen Verlauf (Abbildung 4.9 b)) mit einer maximalen Transmission für 0° sowie 180° , einen kontinuierlichen Zwischenbereich und ein Minimum bei 90° .

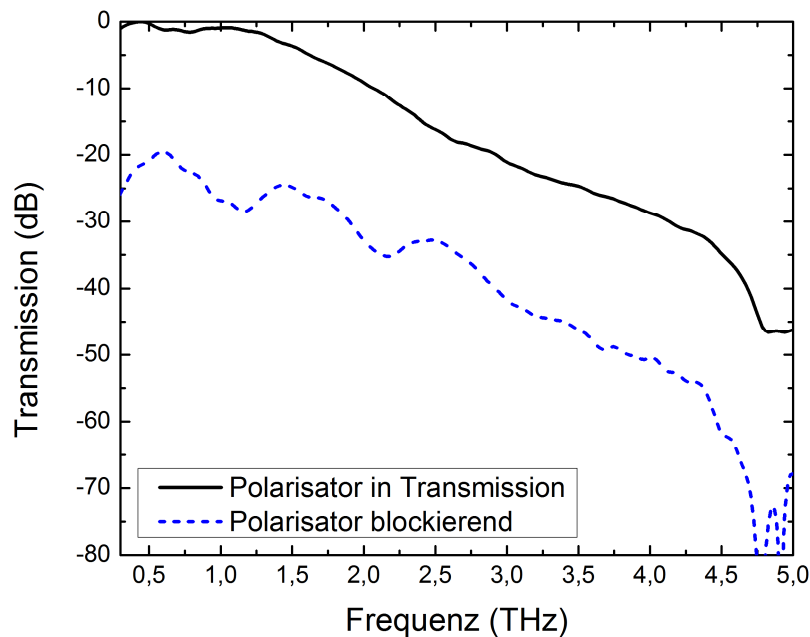


Abbildung 4.10: Spektral aufgelöste Transmission bei einer Stellung des Polarisators von maximaler Transmission und Blockade.

Die frequenzabhängigen Informationen erhält man durch eine Fourier-Transformation. Der Betrag für maximale Transmission und Blockade ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Man sieht einen relativ gleichmäßigen Verlauf im Frequenzbereich bis 4,5 THz mit durchgehend 20 dB Dämpfung im blockierten Zustand.

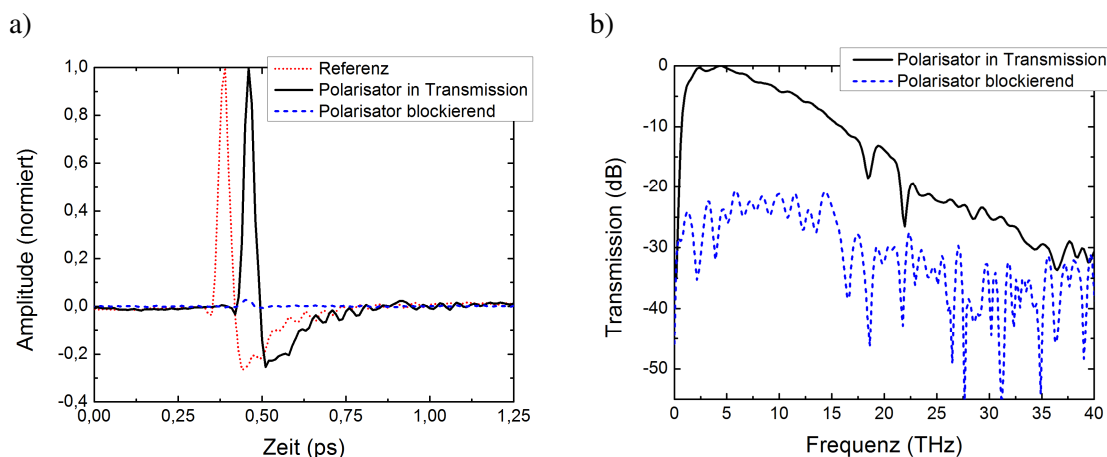


Abbildung 4.11: a) Mit dem Breitband-THz-Zeitbereichsspektrometer aufgenommene Messdaten. Zum Vergleich ist eine Messung ohne Probe (Referenz), die Messung bei maximaler Transmission sowie bei minimaler Transmission gezeigt. b) Spektral aufgelöste Transmission bei einer Stellung des Polarisators von maximaler Transmission und Blockade.

Der vorgestellte Polarisator findet auch am Breitbandsystem in Dänemark Verwendung. Deshalb wird über den breiten Spektralbereich ebenfalls eine Charakterisierung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Im Zeitbereich sieht man wieder eine zeitliche Verschiebung des THz-Pulses. Die Absorption bei maximaler Transmission ist dabei so gering, dass kein Unterschied in der Amplitude sichtbar ist. Der gemessene THz-Puls in blockierender Position fällt sogar etwas kleiner aus, als dies im niedrigeren Frequenzbereich der Fall ist. Anhand dieser Messung sieht man wie erwartet, dass die THz-Polarisation im Breitbandsystem nahezu linear ist. Im Frequenzspektrum in Abbildung 4.11 b) sieht man wiederum für den Fall maximaler Transmission einen kontinuierlichen Verlauf. Der Absorptionspeak bei ungefähr 18 THz tritt aufgrund der bereits in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Wechselwirkung des THz-Feldes mit dem optischen Si-Strahlblocker in Erscheinung. Daneben erscheint ein weiterer Absorptionspeak bei ca. 22 THz, welcher dem Grundsubstrat des Polarisators, dem Polyethylen, zugeordnet werden kann [141]. In seiner blockierenden Stellung ist wiederum über weite Teile des Spektrums eine Dämpfung von 20 dB gefunden worden.

Ein Vergleich mit den Drahtgitterpolarisatoren zeigt, dass im Frequenzbereich unter 1 THz die Drahtgitterpolarisatoren mit einer generellen Dämpfung unterhalb von 30 dB die bessere Wahl sind. Diese sind für eine Frequenz von ca. 300 GHz ausgelegt und zeigen dementsprechend in diesem Frequenzbereich eine hohe Dämpfung von bis zu ca. 56 dB [8]. Zu höheren Frequenzen nimmt die Dämpfung im blockierenden Zustand jedoch ab. Oberhalb von ca. 4,5 THz ist im Frequenzspektrum kein Unterschied zwischen der eigentlich blockierenden Einstellung und maximaler Transmission mehr erkennbar. Bei Messungen über einen größeren Frequenzbereich sollten daher die hier ausführlich vorgestellten Polarisatoren verwendet werden.

4.3 Datenauswertung

Die Maxwell-Gleichungen bilden die Grundlage zur Beschreibung elektromagnetischer Phänomene:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho, \quad (4.6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (4.7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (4.8)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}, \quad (4.9)$$

mit der elektrischen Flussdichte $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ und der magnetischen Feldstärke $\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$.

In einem nichtmagnetischen Medium ist die magnetische Feldstärke proportional zum Magnetfeld und für die relative Permeabilität kann $\mu_r = 1$ angenommen werden. Für die hier betrachteten Fälle eines Nichtleiters vereinfachen sich die Maxwell-Gleichungen weiterhin, da die freie Ladungsträgerdichte $\rho = 0$ sowie die Stromdichte $\vec{j} = 0$ verschwinden. Eine Berücksichtigung findet das Medium nur noch durch die relative Permittivität ϵ_r bzw. durch den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_r}$ in $\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$. Behandelt man zunächst nur ein isotropes Medium, bildet die Permittivität einen Skalar. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen lässt sich aus den genannten Differentialgleichungen die Wellengleichung für elektrische Felder herleiten:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{c_0^2}{\tilde{n}^2} \Delta \vec{E}. \quad (4.10)$$

Hierbei bezeichnet $c_0 = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und Δ den Laplace-Operator. Lösungen dieser Wellengleichung bilden unter anderem ebene Wellen der Form:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}, \quad (4.11)$$

mit der Ausbreitungsrichtung entlang des Wellenvektors \vec{k} . Einsetzen von (4.11) in die Wellengleichung (4.10) liefert die Dispersionsrelation:

$$k = \frac{\tilde{n}}{c_0} \omega, \quad (4.12)$$

welche den Zusammenhang zwischen der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und der Wellenzahl k liefert. Der komplexe Brechungsindex \tilde{n} ist im Allgemeinen von der Frequenz f abhängig. Diesen Effekt bezeichnet man als Dispersion. Er kann wiederum in seinen reellen sowie seinen imaginären Anteil zerlegt werden:

$$\tilde{n} = n + i\kappa. \quad (4.13)$$

Der Imaginärteil stellt den Extinktionskoeffizient κ dar und ist ein Maß für die Absorption des Mediums. Die Verknüpfung mit dem Absorptionskoeffizienten liefert folgender Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{2\omega}{c_0} \kappa. \quad (4.14)$$

Breitet sich eine ebene Welle in einem isotropen Medium mit dem Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten α in z-Richtung aus, erhält man durch Einsetzen von (4.12) – (4.14) in die Wellengleichung (4.10):

$$E = E_0 \cdot e^{-i\left(t - \frac{n}{c_0}z\right)\omega} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2}z} \quad (4.15)$$

Durch diese Darstellung erkennt man anhand der vorderen Exponentialfunktion, dass der Brechungsindex des Mediums zu einer Phasenverschiebung führt. Die hintere Exponentialfunktion, welche den Absorptionskoeffizienten beinhaltet, liefert eine Abschwächung der einfallenden Amplitude.

Zur Charakterisierung eines nichtleitenden, nichtmagnetischen isotropen Mediums werden dementsprechend zwei Informationen benötigt, der reale Brechungsindex $n(\omega)$ und der Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$. Um diese Materialparameter aus den aufgenommenen THz-Messdaten zu erhalten, wird ein spezieller Algorithmus benötigt, der im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

4.3.1 Algorithmus

Als Grundlage zur Bestimmung der Materialparameter werden ebene Wellen angenommen. Diese findet man in den verwendeten Spektrometern in guter Näherung im Bereich kollimierter THz-Strahlung als auch direkt im Fokus. Diese zwei Positionen werden deshalb auch zur Untersuchung der Materialien verwendet.

Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Materialparametern (n, α), so wird ein Teil der Strahlung an der Grenzfläche reflektiert, der restliche Anteil tritt in das zweite Medium ein. Diese Anteile sind generell von den Brechungsindizes und den Absorptionskoeffizienten der beiden beteiligten Medien sowie vom Einfallswinkel der Strahlung auf diese Grenzfläche abhängig und werden durch die Fresnelschen Formeln beschrieben. Dadurch, dass in der verwendeten Versuchsanordnung die untersuchten Materialien so in den Strahlengang eingebaut werden, dass die THz-Strahlung senkrecht auf die Oberfläche der Proben trifft, lassen sich die Fresnelschen Formeln weiter vereinfachen. Für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten erhält man zwischen den Medien 1 mit dem Brechungsindex \tilde{n}_1 und dem Medium 2 mit dem Brechungsindex \tilde{n}_2 :

$$\frac{E_r}{E_0} = r_{12} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}, \quad (4.16)$$

$$\frac{E_t}{E_0} = t_{12} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}. \quad (4.17)$$

E_0 , E_r und E_t bezeichnen hierbei die Amplituden der einfallenden, reflektierten und transmittierten THz-Felder.

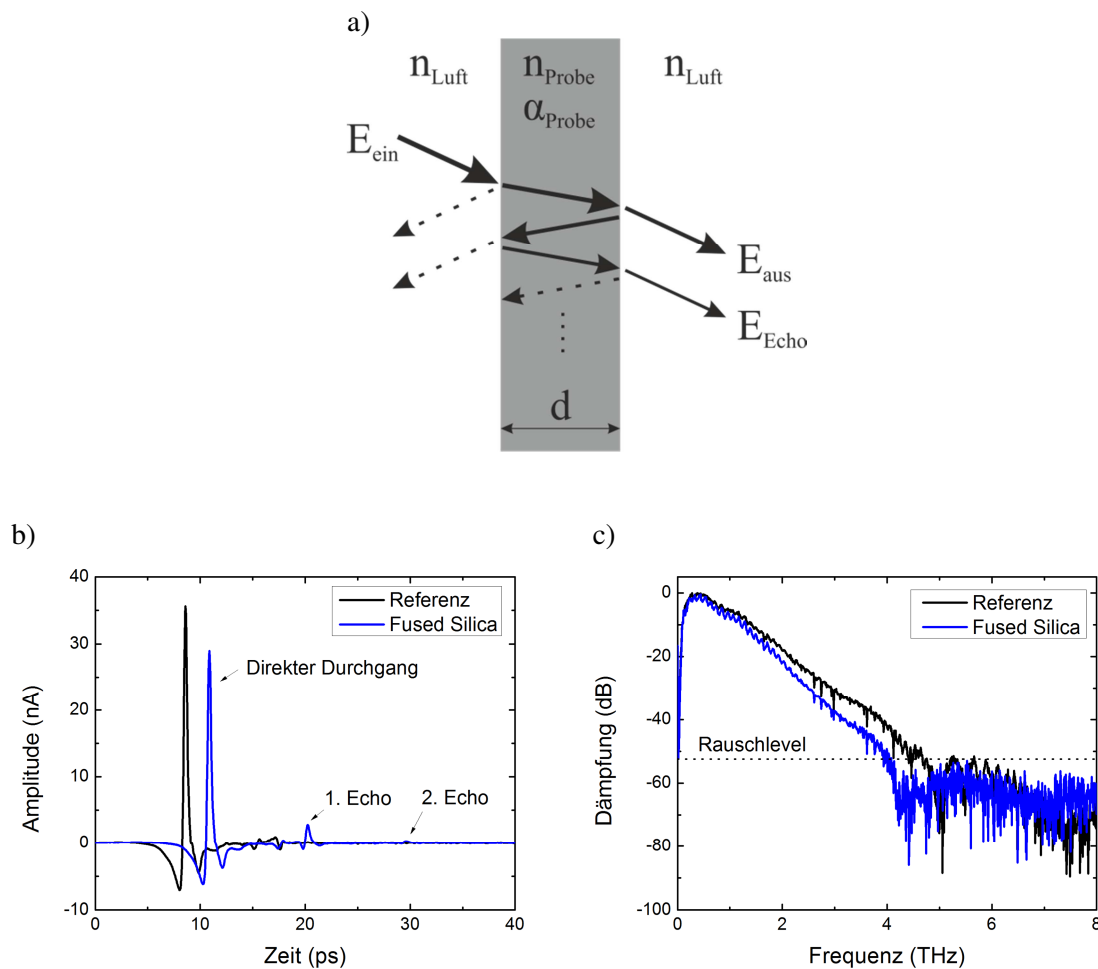


Abbildung 4.12: a) Schematische Darstellung von THz-Strahlung bei der Transmission durch eine Probe. Durch Detektion der direkt transmittierten Welle (E_{aus}) und der durch Mehrfachreflexion erzeugten zweiten Welle (E_{Echo}) können die Materialparameter (n , α , d) bestimmt werden. Zur Illustration ist der Einfall unter einem Winkel gezeigt, die Messungen wurden jedoch bei senkrechtem Einfall durchgeführt. b) Durch ein Fused Silica Glas transmittierter THz-Puls. Die Echopulse sind klar erkennbar. c) Durch eine Fourier-Transformation der gemessenen Zeitbereichsmessdaten erhält man die frequenzabhängige Darstellung.

Abbildung 4.12 a) zeigt schematisch, wie sich eine einkommende THz-Welle beim Einbringen einer Probe bestehend aus nur einer Materialschicht verhält. Zur besseren Illustration wird hier kein senkrechter Einfall abgebildet. An den verschiedenen Grenzflächen treten Reflexionen auf, was zur Folge hat, dass aus dem ehemals einfallenden THz-Puls mehrere kleinere Pulse werden. Es entstehen sogenannte Fabry-Perot-Echos, welche ebenfalls im Detektor registriert werden. Dies ist sehr gut in der Abbildung 4.12 b) erkennbar. Neben dem ersten Puls, welcher den direkten Durchgang durch die Probe darstellt, erkennt man zeitlich versetzt einen weiteren und sogar nochmals später einen dritten, welche durch die oben genannten Effekte entstehen. Die Graphik zeigt außerdem einen Puls, welcher als Referenz bezeichnet wird. Dieser ist aufgenommen worden ohne dass sich eine Probe im Strahlengang befindet und zeigt dementsprechend die beiden Echos nicht. Zur Extraktion der Materialparameter wird sowohl

dieser Referenzpuls, als auch der Puls durch die Probe samt seiner Echos benötigt. Eine grobe Einschätzung lässt sich bereits aus den Zeitbereichsdaten ermitteln. Die zeitliche Verschiebung zwischen Referenzpuls und direktem Durchgang durch die Probe gibt eine erste Einschätzung für den Brechungsindex der Probe, während die Absorption im Wesentlichen durch die kleinere Amplitude des direkten Durchgangs bestimmt ist. Dies ist jedoch nicht ausreichend, da beispielsweise durch die Reflexionen an den Grenzschichten scheinbare „Leistungsverluste“ zu finden sind, welche vorwiegend durch den Brechungsindexunterschied hervorgerufen werden und nicht dem Absorptionskoeffizienten zugeschrieben werden dürfen. Um eine genauere Analyse durchzuführen und zusätzlich Informationen über die Dicke der Probe zu gewinnen, ist es deshalb erforderlich, die im Zeitbereich gewonnen Messdaten in den Frequenzbereich mittels einer Fourier-Transformation zu überführen. Die gewonnenen Zeitinformationen transformieren sich hierbei in Phaseninformationen und die Amplitudeninformationen bleiben als Amplitudeninformation jetzt frequenzabhängig erhalten. Abbildung 4.12 c) zeigt das erhaltene Amplitudenspektrum. Anhand des Rauschlevels sieht man sehr deutlich den Frequenzbereich, den man zur Auswertung verwenden kann.

Zur weiteren Auswertung wird die folgende Transferfunktion aus den frequenzabhängigen Messwerten gebildet:

$$H_{Exp}(\omega) = \frac{E_{Probe}(\omega)}{E_{Ref}(\omega)}. \quad (4.18)$$

Diese wird nun mit einer theoretischen Transferfunktion [142] verglichen, welche die zu bestimmenden Materialparameter enthält:

$$H_{Theo} = t^2 e^{i \frac{\tilde{n}-1}{c_0} \omega d} \sum_{m=0}^M \left(r^2 e^{2i \frac{\tilde{n}}{c_0} \omega d} \right)^m. \quad (4.19)$$

Zur Übersichtlichkeit werden die Indizes weggelassen und es wird angenommen, dass sich bevor und hinter der Probe jeweils Luft mit dem Brechungsindex von $\tilde{n}_{Luft} = 1$ befindet. Die zu ermittelnden Werte sind der komplexe Brechungsindex \tilde{n} und die Dicke d der Probe. Der Laufindex m der Summe steht für die Anzahl an auftretenden Mehrfachreflexionen in der Probe und läuft bis zu einem Maximalwert M , welcher durch das aufgenommene Zeitfenster und den zeitlichen Abstand der Echopulse ermittelt wird.

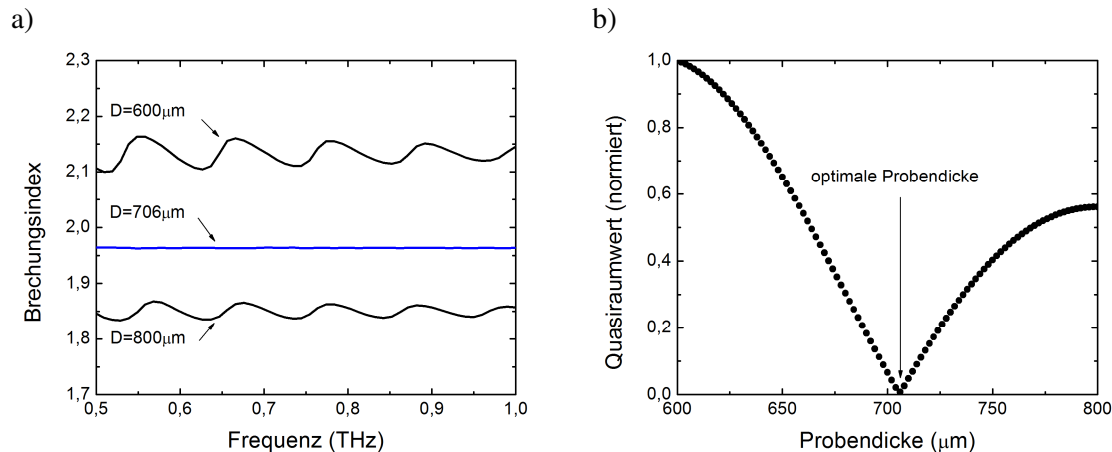


Abbildung 4.13: a) Brechungsindex für verschiedene Probendicken für das Fenstermaterial Fused Silica. b) Normierter Quasiraumwert zur Optimierung der berechneten Materialdicke.

Das Minimum aus der Differenz von $H_{Exp} - H_{Theo}$ liefert die gewünschten Größen. Diese Bestimmung wird durch den numerischen Nelder-Mead-Simplex-Algorithmus durchgeführt. Hierzu wird ein Dickenintervall angegeben, in welchem sich die Probendicke befindet. Anhand verschiedener in diesem Fall fest vorgegebener Dicken wird der komplexe Brechungsindex berechnet. Stimmt die gewählte Dicke nicht mit der tatsächlichen Dicke der Probe überein, so sind die Materialparameter von einer charakteristischen Oszillation überlagert, welche durch die Echopulse hervorgerufen wird, da diese nicht originalgetreu erfasst werden (siehe Abbildung 4.13 a) für den Realteil des Brechungsindex). Nur bei korrekter Dicke verschwinden diese, was als gutes Kriterium dient, die korrekten Materialparameter erhalten zu haben [143], [144]. Um das Minimum der Oszillationen und damit die korrekte Probendicke zu erhalten, werden die erhaltenen Materialparameter nochmals einer Fourier-Transformation unterzogen. Die auftretenden Oszillationen sind dabei bei charakteristischen Frequenzen zu finden und äußern sich durch scharfe Linien im Quasiraum. Eine Minimierung der charakteristischen Frequenzkomponenten wie in Abbildung 4.13b) zu sehen, führt nun zur korrekten Dicke der untersuchten Probe.

Eine Software, die auf dem obigen Algorithmus basiert, ist kommerziell verfügbar [145].

4.3.2 Mehrschichtsysteme

Die generelle Vorgehensweise aus dem vorherigen Kapitel zur Bestimmung der Materialparameter von Einsichtssystemen kann auf Mehrschichtsysteme übertragen werden. Dies wird anhand einer Küvette, welche aus 3 Schichten (Glas, Flüssigkristall, Glas) besteht, erläutert. Eine Bestimmung aller Materialparameter der verschiedenen Schichten mit einer einzelnen Messung ist nicht möglich, da verschiedene Kombinationen zur gleichen Minimierung der Differenzfunktion führen können. Abbildung 4.14 zeigt verschiedene Pfade der THz-Strahlung durch ein Mehrschichtsystem. Neben a) der direkten Transmission durch alle drei Schichten können b) die bereits im vorherigen Kapitel vorgestellten Fabry-Perot-Reflexe in jeder Schicht erfolgen; hier exemplarisch für die erste Schicht dargestellt. Weitere Möglichkeiten sind c) Kombinationen von Mehrfachreflexen oder d) schichtübergreifende

Reflexe. Dies führt zu einer Vielzahl von Signalen am Detektor, welche kaum zugeordnet werden können.

Generell müssen deshalb alle Materialparameter und Dicken bis auf diejenigen der zu untersuchenden Schicht bekannt sein, damit Aussagen über das Gesamtsystem getroffen werden können. Dafür wird zunächst jedes Glas der Flüssigkristallzelle einzeln vermessen und dessen Materialparameter bestimmt. Anschließend wird die Küvette zusammengebaut und mit einem Flüssigkristall gefüllt, dessen Materialparameter nun ermittelt werden können.

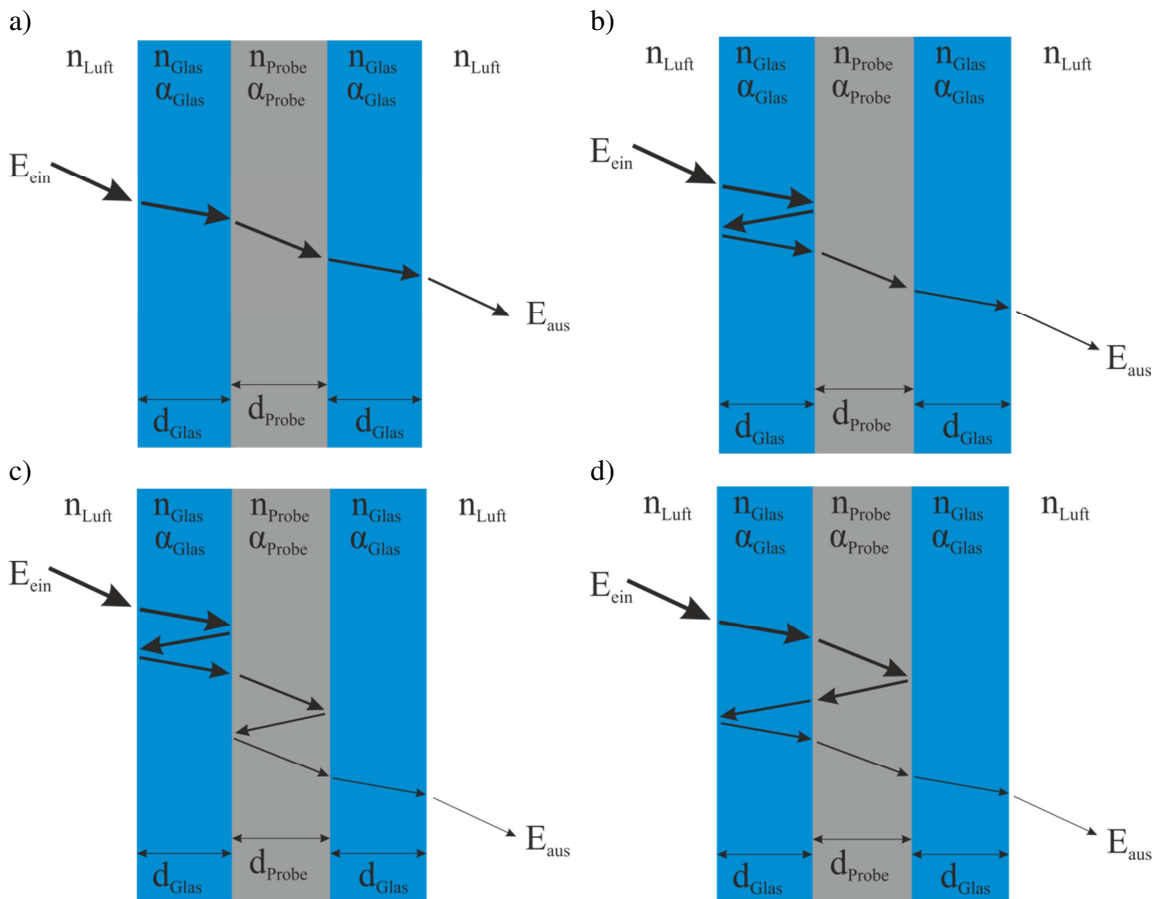


Abbildung 4.14: Exemplarische Auswahl verschiedener Pfade durch ein Mehrschichtsystem, wie es auch bei einer Zelle zur Messung der Flüssigkristalle vorliegt. a) Direkter Durchgang durch das Schichtsystem. b) Reflexion in einer Schicht des Systems. c) Reflexion in mehreren Schichten des Schichtsystems. d) Reflexion, welche mehrere Schichten übergreift.

Aufgrund der Komplexität des Systems wird hierfür ein weiterer mathematischer Ansatz verwendet, der auf einer Transfer-Matrix-Methode aufbaut, welcher mit Hilfe eines Baumdiagramms den komplexen Brechungsindex bestimmt [146]. Das Baumdiagramm beinhaltet alle möglichen Pfade innerhalb der Probe, während durch die Transfer-Matrix Transmissions- und Reflexionskoeffizienten an den Grenzschichten sowie die Propagation durch eine Einzelschicht berücksichtigt werden. In Abbildung 4.15 a) ist der Beginn eines entsprechenden Baumdiagramms gezeichnet. An jeder Grenzschicht besteht die Möglichkeit der Transmission oder Reflexion. Durch entsprechende Abbruchkriterien (beispielsweise rückwärts aus dem Gesamtsystem ausfallende Strahlung wird nicht weiter verwendet) kann für jedes

Schichtsystem dieses Diagramm ermittelt werden, sodass alle möglichen und sinnvollen Pfade vorhanden sind.

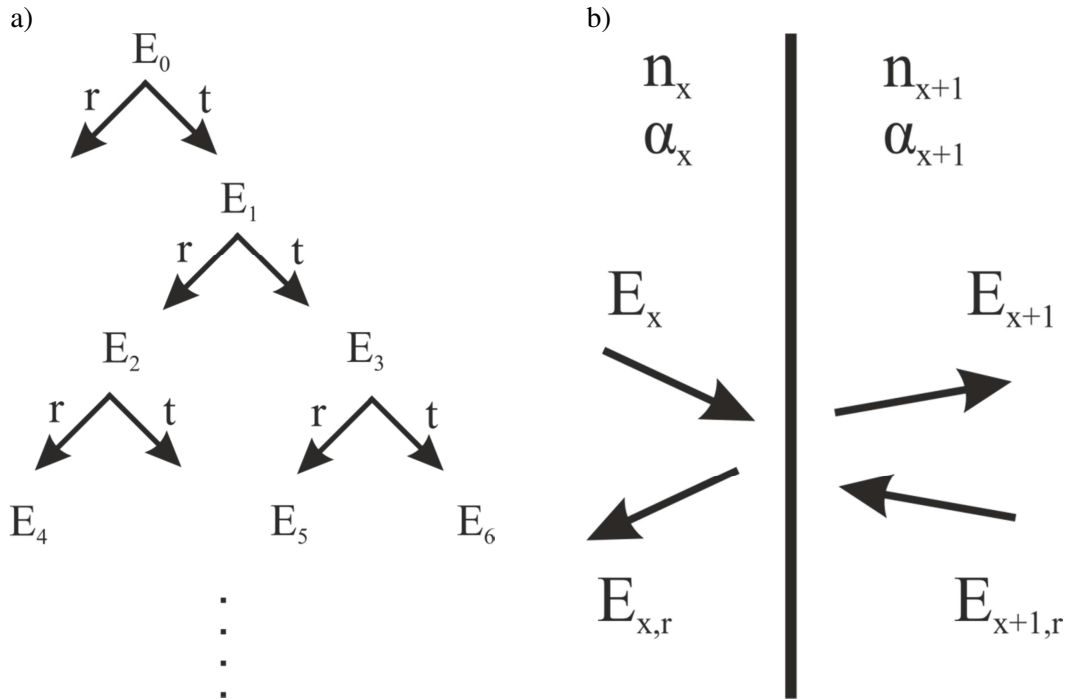


Abbildung 4.15: a) Baumdiagramm zur Ermittlung der möglichen Pfade innerhalb eines Mehrschichtsystems. b) Verhalten an einer Grenzschicht des Mediums x auf das Medium $x+1$ zur Verdeutlichung der Formeln für die Matrix-Methode.

Der Matrix-Formalismus besteht aus den zwei folgenden Bestandteilen. Er setzt sich durch die Betrachtung einer Grenzschicht und das Durchlaufen eines Mediums zusammen. Die benötigte Matrix wird aus der Formel für eine Grenzfläche zwischen der x und $x+1$ ten Grenzschicht definiert (zur Erläuterung der einzelnen Elemente siehe Abbildung 4.15 b)):

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_{x,r} \end{pmatrix} = \overbrace{\frac{1}{t_{x,x+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{x,x+1} \\ r_{x,x+1} & 1 \end{pmatrix}}^{R_{x,x+1}} \begin{pmatrix} E_{x+1} \\ E_{x+1,r} \end{pmatrix}, \quad (4.20)$$

während sich für die Ausbreitung innerhalb einer Materialschicht nach einem Abstand d_x folgender Zusammenhang ergibt:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_{x,r} \end{pmatrix} = \overbrace{\begin{pmatrix} e^{-2i\frac{\tilde{n}_x}{c_0}\omega d_x} & 0 \\ 0 & e^{2i\frac{\tilde{n}_x}{c_0}\omega d_x} \end{pmatrix}}^{P_x(d_x)} \begin{pmatrix} E_x(d_x) \\ E_{x,r}(d_x) \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Der Index r an den elektrischen Feldern E steht hierbei für die entgegengesetzte Richtung.

Ein Schritt im Baumdiagramm besteht dementsprechend aus einer Ausbreitung im Material und einer Grenzschicht. Durch Multiplikation der Matrizen kann nun jeder beliebige Pfad durch ein

Mehrschichtsystem berechnet werden. Die erhaltenen Größen der einzelnen Pfade werden nun anhand des ermittelten Baumdiagramms addiert. Durch diesen Formalismus kann die insgesamt durch eine Probe transmittierte Welle simuliert werden:

$$\begin{pmatrix} E_{ein} \\ E_{refl} \end{pmatrix} = R_{0,1} \sum_l [\prod_x (P_x(d_x) \cdot R_{x,x+1})]_l \begin{pmatrix} E_{aus} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Zur Bestimmung der Materialparameter wird wieder die gleiche Vorgehensweise wie im Fall eines Einschichtsystems verwendet. Es wird die Transferfunktion gebildet und durch numerische Optimierung die Differenz der beiden Funktionen minimiert. Man erhält den komplexen Brechungsindex der vorher unbekannten Schicht innerhalb des Mehrschichtsystems und deren Dicke.

Diese Methode ist ebenfalls in der kommerziellen Software [145] integriert und wird für die Auswertung der Flüssigkristallmessungen herangezogen.

4.3.3 Messunsicherheiten und Datenaufbereitung

Eine durchgeführte Messung zur Bestimmung einer Materialgröße ist grundsätzlich mit Messunsicherheiten behaftet. Hier gilt es generell zwischen systematischen und statistischen Abweichungen zu unterscheiden. Erstere sind bedingt durch den Messaufbau, wie beispielsweise ein mechanischer Drift der Komponenten oder später in der Datenauswertung durch die konstante Annahme für den Brechungsindex von Luft ($\tilde{n}_{Luft} = 1$). Statistische Abweichungen ergeben sich unter anderem durch elektronisches Rauschen, Laserfluktuationen oder Positionsfluktuationen der Verzögerungseinheit. Weitere mögliche Fehlerquellen in einer THz-Zeitbereichsmessung sind in Referenz [147] zu finden. Dies zeigt, dass viele Faktoren zu berücksichtigen sind, um die später ermittelten Werte für Absorptionskoeffizient und Brechungsindex der Flüssigkristalle einordnen zu können. Eine Validierung nach GUM („Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“) setzt jedoch eine vollständige Charakterisierung der verwendeten Spektrometer voraus und übersteigt den Rahmen dieser Arbeit. Ansätze hierfür sind bereits in der verwendeten Auswertesoftware implementiert und werden deshalb nun vorgestellt, um die erhaltenen Ergebnisse einordnen zu können.

Eine Möglichkeit, um Informationen über Messunsicherheiten zu erhalten, liegt in der Wiederholung der durchgeführten Messung. Dieser Ansatz wird auch hier verfolgt. Deshalb besteht eine Bestimmung der Materialparameter aus mehreren Referenz- und Probenmessungen. Diese werden gemittelt und aus den gemittelten Werten wird der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient der untersuchten Probe anhand der in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 vorgestellten Algorithmen berechnet. Bei einer Anzahl von k Messungen mit Messwerten m_i ergibt sich der Mittelwert $\langle m \rangle$ zu:

$$\langle m \rangle = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k m_i \quad (4.23)$$

Für die Bestimmung des Konfidenzintervalls wird zunächst die Standardabweichung Δm berechnet:

$$\Delta m = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (\langle m \rangle - m_i)^2} \quad (4.24)$$

Dies geschieht analog zu Pupeza et al [142] sowohl für den Real- als auch den Imaginärteil der frequenzabhängigen Referenz- und Probensignale. Hierbei wird zwischen zwei verschiedenen Messunsicherheiten unterschieden. Der sogenannte „white noise“ ist frequenzunabhängig und wird in einem Frequenzintervall außerhalb des detektierbaren Messsignals ermittelt, während eine statistische Unsicherheit aufgrund der vielen gewonnenen Messwerte frequenzabhängig erstellt werden kann. Beide gewonnenen Größen werden über

$$\Delta m = \sqrt{(\Delta m_w)^2 + (\Delta m_s)^2} \quad (4.25)$$

zusammengefasst. Anschließend wird mit Hilfe einer Fehlerfortpflanzung für die aus den Messungen erhaltenen Funktionen (a, b, c, d) mit

$$E_s = a + ib \quad (4.26)$$

für die Probenmessung und

$$E_r = c + id \quad (4.27)$$

für die Referenzmessung für den Realteil sowie Imaginärteil der berechneten Transferfunktion

$$Re\{H\} = Re\left\{\frac{E_s}{E_r}\right\} = f(a, b, c, d) \quad (4.28)$$

$$Im\{H\} = Im\left\{\frac{E_s}{E_r}\right\} = g(a, b, c, d) \quad (4.29)$$

das Fehlerintervall nach Pupeza et al [142] bestimmt zu

$$\Delta Re\{H\} = \sqrt{\left(\Delta a \frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 + \left(\Delta b \frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 + \left(\Delta c \frac{\partial f}{\partial c}\right)^2 + \left(\Delta d \frac{\partial f}{\partial d}\right)^2} \quad (4.30)$$

$$\Delta Im\{H\} = \sqrt{\left(\Delta a \frac{\partial g}{\partial a}\right)^2 + \left(\Delta b \frac{\partial g}{\partial b}\right)^2 + \left(\Delta c \frac{\partial g}{\partial c}\right)^2 + \left(\Delta d \frac{\partial g}{\partial d}\right)^2} \quad (4.31)$$

mit der jeweiligen Standardabweichung aus Formel (4.25) und der entsprechenden Ableitung der Funktionen f und g. Eine weitere Fehlerfortpflanzung liefert die gewünschte Standardabweichung für den Brechungsindex sowie den Absorptionskoeffizienten [144].

Der Fehler des Mittelwertes wird anschließend unter der Annahme, dass eine Normalverteilung vorliegt, mit Hilfe des Student-Faktors t_n erweitert. Dieser kann aus Tabellenwerken [148] entnommen werden und wird anhand der Freiheitsgrade, hier Anzahl der Messungen minus eins, und gewünschter Überdeckungswahrscheinlichkeit P gewonnen. Die Überdeckungswahrscheinlichkeit gibt dabei an, mit welcher Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, dass der erhaltene Wert im angegebenen Intervall liegt. Insgesamt liefert dies exemplarisch für den Brechungsindex:

$$n = \langle n \rangle \pm \frac{t_{k-1}}{\sqrt{k}} \Delta n, \quad P = \dots \%. \quad (4.32)$$

Eine weitere wichtige zu beachtende Größe ist der maximal zur Auswertung nutzbare Frequenzbereich. Dieser wird durch das Rauschlevel und die typischerweise mit höherer Frequenz abnehmende Signalamplitude festgelegt (siehe Abbildung 4.12) und limitiert außerdem den maximal zu erhaltenden Absorptionskoeffizienten. Eine Definition, bis zu welchem Frequenzbereich den erhaltenen Werten noch zu trauen ist, ist von Jepsen und Fischer über den frequenzabhängigen Dynamikbereich $D(f)$ gegeben [149]. Dieser wird durch das Verhältnis des Referenzsignals zum Rauschlevel definiert. Auf diesen aufbauend lässt sich der maximal zu detektierende Absorptionskoeffizient $\alpha_{max}(f)$ anhand der Probendicke d und dem Realteil des Brechungsindex $n(f)$ bestimmen:

$$\alpha_{max}(f) = \frac{2}{d} \ln \left(D(f) \frac{4n(f)}{(n(f)+1)^2} \right). \quad (4.33)$$

Nur unterhalb dieses Limits kann den erhaltenen Messdaten getraut werden. Der Schnittpunkt der tatsächlichen Absorption $\alpha(f)$ mit $\alpha_{max}(f)$ legt dementsprechend für viele Messungen auch die maximale Frequenz fest, welche für die Auswertung noch sinnvolle Ergebnisse liefert:

$$\alpha(f_{max}) = \alpha_{max}(f_{max}). \quad (4.34)$$

Obwohl diese Limitierung nicht unbedingt auf den Brechungsindex übertragen werden kann [149], wird in der vorliegenden Arbeit auch der Brechungsindex lediglich bis zur hieraus gewonnenen Maximalfrequenz angegeben.

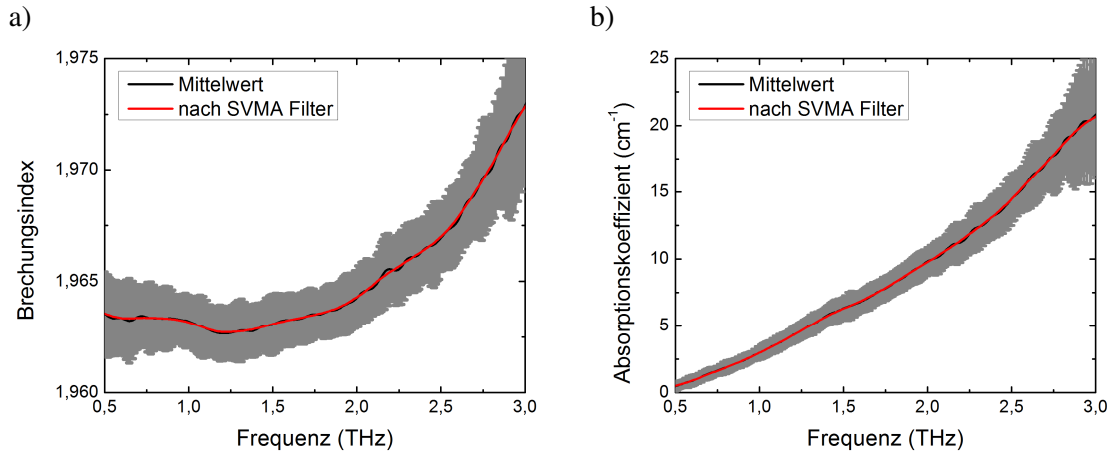


Abbildung 4.16: Mittelwert des a) Brechungsindexes und b) Absorptionskoeffizienten anhand von 5 Referenz- und 5 Probenmessungen für ein einzelnes Fused Silica Glas (schwarz) und nach Anwendung des SVMA-Filters mit 20 Iterationsschritten gewonnener Verlauf (rot). Das Fehlerintervall ist grau hinterlegt und wurde mit der Überdeckungswahrscheinlichkeit $P = 95 \%$ ermittelt.

Auf den gewonnenen Materialparametern verbleibendes Rauschen wird durch einen SVMA-Filter (engl. spatially variant moving average) innerhalb des Fehlerintervalls minimiert [142]. Dazu wird jeder Materialparameter durch Bildung des Mittelwertes aus seinem Ursprungswert und den Ursprungswerten beider benachbarter Frequenzen neu ermittelt. Anschließend wird mit dem neu erhaltenen Materialparameter die theoretische Transferfunktion nochmals berechnet

und überprüft, ob sich der erhaltene Wert der Transferfunktion innerhalb des bereits berechneten Vertrauensintervalls befindet. Ist dies der Fall, wird der neue Wert übernommen, ansonsten bleibt es beim vorherigen Wert. Weitere Iterationen verfeinern die gewonnenen Messdaten. Zu beachten ist, dass genügend statistische Messdaten vorliegen müssen, sodass keine wesentlichen Eigenschaften der Probe verloren gehen können. Exemplarisch sind in Abbildung 4.16 die wesentlichen Ergebnisse für ein Fused Silica Glas dargestellt.

4.4 Elemente zur Flüssigkristallcharakterisierung

4.4.1 Aufbau der Flüssigkristallküvetten

Aufgrund ihrer flüssigen Eigenschaften wird ein geeignetes Gefäß benötigt, um Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich zu untersuchen. Da keine kommerziell erhältlichen Zellen mit den gewünschten Anforderungen erhältlich sind, werden die Flüssigkristallküvetten selbst hergestellt. Eine schematische Zeichnung einer Flüssigkristallzelle ist in Abbildung 4.17 zu sehen. Diese besteht aus zwei Gläsern, durch welche die THz-Strahlung hindurch führt (Genaueres zu den verwendeten Gläsern befindet sich im Abschnitt 4.4.2). Zwischen diesen Gläsern befinden sich im Randbereich zwei Kupferdrähte, welche einerseits als Abstandhalter dienen und zusätzlich das Anlegen einer elektrischen Spannung erlauben, um die Flüssigkristallmoleküle in einer definierten Richtung auszurichten. Befindet sich die Küvette so im THz-Spektrometer, dass die Polarisierung der THz-Strahlung parallel zur Längsachse der Flüssigkristallküvette verläuft, erhält man die außerordentlichen Materialparameter, während bei einer Polarisierung senkrecht zur Molekülachse die ordentlichen Werte ermittelt werden. Im verwendeten THz-Spektrometer ist es wesentlich aufwendiger, die Polarisierung zu drehen und deshalb wird die Flüssigkristallküvette relativ zur Polarisierung der THz-Strahlung um 90° gedreht. Verschlössen wird die Küvette mit einem Kleber. Für Raumtemperaturmessungen wird aufgrund der einfachen Handhabbarkeit UV-Kleber der Firma Norland Products Inc. verwendet, während für Messungen über 100°C auf den speziellen Kleber Pattex, Spezial Silicone für Ofen und Kamin, der Firma Henkel zurückgegriffen werden muss.

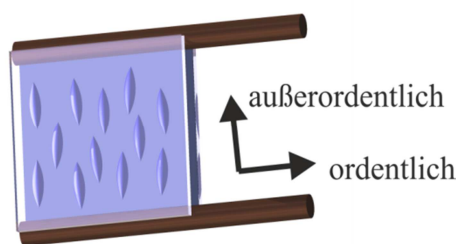


Abbildung 4.17: Messzelle zur Untersuchung von Flüssigkristallen bestehend aus zwei Fenstern, und zwei Kupferdrähten, welche als Abstandhalter sowie Elektroden für die Ausrichtung der gezeigten Flüssigkristallmoleküle dienen. Gleichzeitig sind auch die Polarisationsachsen zur Bestimmung der ordentlichen sowie außerordentlichen Materialparameter angegeben.

Abbildung 4.18 zeigt exemplarisch zwei verwendete Küvetten. Auf der linken Seite befindet sich eine Zelle bestehend aus Fused Silica Gläsern und Kupferdrähten mit einem Durchmesser von ca. 1,3 mm, welche für THz-Messungen bis zu 3 THz verwendet wird. Nach oben ragen die

beiden Elektrodenanschlüsse und die rote Umrandung besteht aus dem verwendeten Kleber der Firma Henkel. Für Messungen im höheren Frequenzbereich ist Fused Silica nicht geeignet (siehe Kapitel 4.4.2), sodass auf eine Küvette mit Fenstergläsern aus TOPAS oder HDPE zurückgegriffen werden muss (Abbildung 4.18 (b) mit HDPE), welche zusätzlich nur einen Durchmesser von ca. 0,5 mm aufweist und mit nahezu transparentem UV-Kleber verschlossen ist.

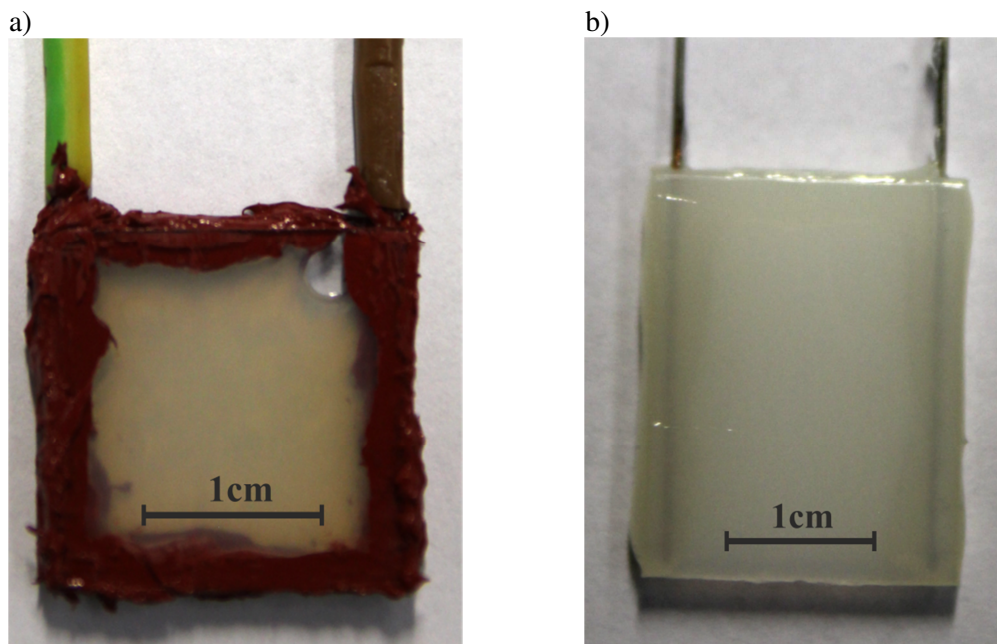


Abbildung 4.18: a) Mit dem Flüssigkristall 6 CHBT gefüllte Fused Silica Zelle für Messungen im THz-Frequenzbereich bis 3 THz. b) HDPE-Flüssigkristallzelle für Messungen bei höheren Frequenzen.

4.4.2 Fenstermaterialien

Wie bereits erwähnt, werden für die Messung der Flüssigkristalle aufgrund ihrer flüssigen Eigenschaften Zellen benötigt, in welche der Flüssigkristall für die Messung gefüllt werden kann. Zusätzlich zu dem reinen Behälter ist es weiterhin von Nöten, ein elektrisches Feld anlegen zu können, welches durch entsprechende Elektroden gewährleistet wird. Neben der speziellen Bauform bilden die Fenstermaterialien eine entscheidende Rolle in den möglichen Messergebnissen. Da kommerziell erhältliche Küvetten diese Anforderungen nur unbefriedigend erfüllen können, werden für den Erhalt der hier vorgestellten Messergebnisse Küvetten im Eigenbau hergestellt. Als Fenstermaterialien haben sich verschiedene Möglichkeiten herauskristallisiert [8], wobei die vielversprechendsten und verwendeten Materialien hier vorgestellt werden.

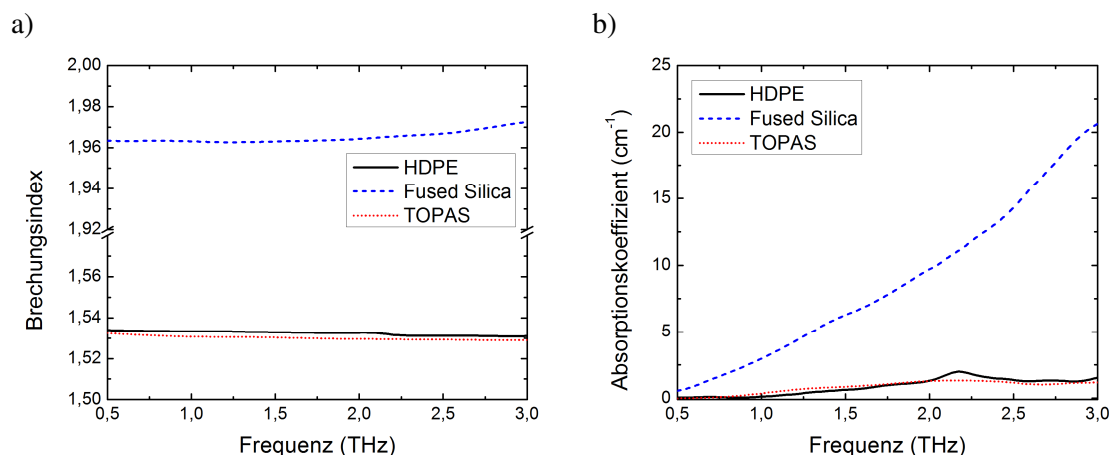


Abbildung 4.19: a) Brechungsindex und b) Absorptionskoeffizient der verwendeten Fenstermaterialien im Frequenzbereich bis 3 THz.

Wie hinreichend bekannt, bieten viele unpolare Polymere aufgrund ihrer relativ geringen Absorption und ihres niedrigen Brechungsindex im THz-Frequenzbereich eine gute Möglichkeit als Fenstermaterial Verwendung zu finden [150]. Besonders HDPE (engl. high density polyethylene) zeigt eine außerordentlich niedrige Absorption im THz-Frequenzbereich mit lediglich einem kleinen bekannten Absorptionsmaximum bei 2,18 THz (siehe Abbildung 4.19), welches auf eine Gitterschwingung in den kristallinen Bereichen des Polymers zurückgeführt werden kann [150]. Auch der relativ konstante Verlauf des Brechungsindex im gemessenen Spektralbereich mit Werten von 1,53 führt zu niedrigen Signalverlusten aufgrund von Reflexionen an den verschiedenen Grenzschichten. Ähnlich verhält es sich im THz-Frequenzbereich mit dem Thermoplast TOPAS (Cyclo-Olefin-Copolymer) entwickelt von der Firma Ticona, wie die gewonnenen Messdaten in Abbildung 4.19 zeigen. Diese guten Eigenschaften sind nicht nur im Frequenzbereich bis 3 THz gegeben, sondern wie in Abbildung 4.20 zu sehen auch im Frequenzbereich bis 12 THz, sodass dieses Fenstermaterial für die Breitbandmessungen in Dänemark Verwendung findet. Im Frequenzbereich um 15 THz treten jedoch stärkere Absorptionen auf, sodass die Auswertung bei den später durchgeführten Untersuchungen von Flüssigkristallen bei diesen Frequenzen erschwert wird.

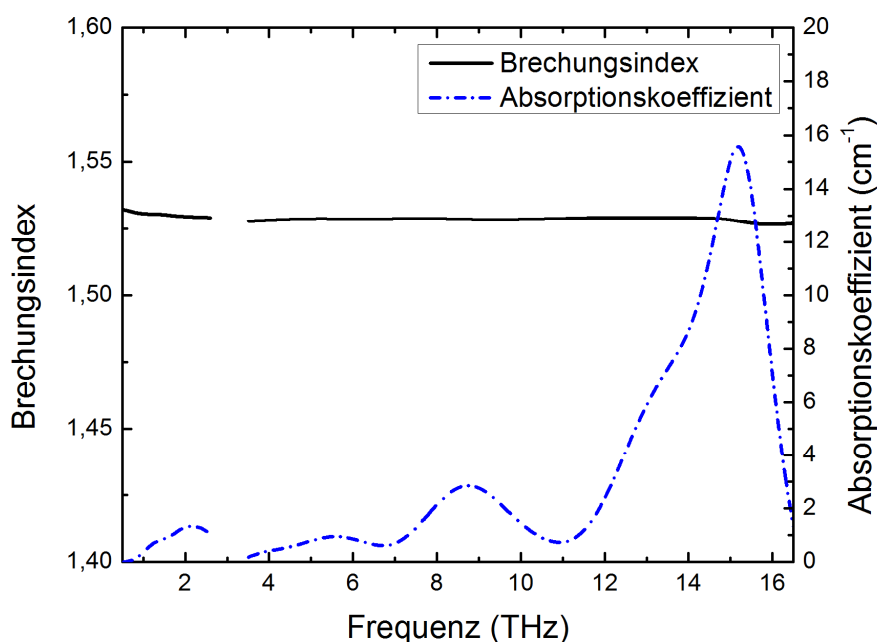


Abbildung 4.20: Brechungsindex und Absorptionskoeffizient von TOPAS im THz-Frequenzbereich bis 12 THz im niedrigen Frequenzbereich gemessen mit dem THz-System auf Antennenbasis und im höheren Frequenzbereich am Breitbandsystem in Dänemark.

Obwohl die THz-Eigenschaften der Polymere vielversprechend sind, gibt es in der Verarbeitung und Handhabbarkeit einige Schwierigkeiten. So sind die Küvetten aus HDPE im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent (siehe Abbildung 4.18), was das Befüllen umständlicher macht. Mögliche Lufteinschlüsse können zudem schlecht beobachtet werden. Weiterhin ist die Haftung beider Polymere zu anderen Materialien, vor allem zu dem notwendigen Kleber, relativ gering, was schnell zu einer undichten Küvette führen kann und Oberflächenbearbeitungen im Klebbereich notwendig machen kann. Diese Gefahr wird umso größer, wenn zusätzlich Temperaturänderungen erwünscht sind, sei es um Flüssigkristalle bei spezifischen Temperaturen zu messen, oder auch um temperaturabhängige Messungen wie in Kapitel 7 durchzuführen. Auch die Oberflächenqualität und Schichtdickenschwankungen können in Polymeren im Vergleich zu Gläsern zu größeren Auswertungsfehlern führen. Deshalb werden diese Fenstermaterialien nur bei Raumtemperatur und TOPAS bei den Breitbandmessungen in Dänemark verwendet.

Das dritte und hauptsächlich verwendete Fenstermaterial zur Charakterisierung im Frequenzbereich bis 3 THz ist Quarzglas (engl. Fused Silica), oder auch Kieselglas genannt, welches aus möglichst reinem Siliziumdioxid besteht. Wie man anhand Abbildung 4.19 sehen kann, ist der Brechungsindex über den untersuchten Frequenzbereich ebenfalls relativ flach, liegt aber mit Werten im Bereich von 1,96 höher als HDPE. Auch der Absorptionskoeffizient ist höher und steigt mit zunehmender Frequenz im gemessenen Frequenzbereich sogar über 15 cm^{-1} , sodass die THz-Eigenschaften insgesamt nicht optimal sind. Diese hohe Absorption bedeutet gleichzeitig, dass Fused Silica nicht für die durchgeführten Breitbandmessungen

geeignet ist. Vorzüge liegen jedoch in der Handhabbarkeit und Verarbeitung, da vor allem die Haftung des Klebers wesentlich besser ist. Auch die Wärmeleitfähigkeit ist deutlich größer als bei HDPE, sodass vor allem für alle Messungen außerhalb von Raumtemperatur auf dieses Fenstermaterial zurückgegriffen wird.

4.4.3 Spannungsversorgung zur Ausrichtung der Flüssigkristalle

In der nematischen Phase besitzen Flüssigkristallmoleküle eine Vorzugsrichtung, welche durch den Direktor \vec{n} gegeben ist. Materialeigenschaften entlang des Direktors bzw. entlang der Längsachse bezeichnet man als außerordentliche Parameter, während senkrecht zum Direktor bzw. senkrecht zur Längsachse enthaltene Informationen als ordentlich bezeichnet werden. Um diese beiden Achsen zu vermessen, ist es notwendig, den Flüssigkristall definiert auszurichten. Dies kann beispielsweise durch Wandeffekte [6], elastische Verbindungen zwischen Flüssigkristallen und Polymeren (siehe Kapitel 9.3), magnetische Felder, oder auch elektrische Felder erfolgen [5]. Aufgrund der einfacheren Handhabung werden in der vorgestellten Arbeit elektrische Felder genutzt, um die Flüssigkristallmoleküle in der gewünschten Richtung auszurichten.

Abbildung 4.21 zeigt die dafür benötigten Geräte. Unten befindet sich der Funktionsgenerator 4040 der Firma PeakTech. Dieser wird dazu genutzt, um eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Frequenz von 1 kHz zu erzeugen. Die Spannung kann bis auf ± 10 V eingestellt werden. Zumeist werden für die untersuchten Flüssigkristalle ± 2 V verwendet. Die elektrische Spannung wird nun an den Verstärker (in der Mitte der Abbildung) weitergegeben. Dieser beinhaltet Transformatoren, welche die Wechselspannung um einen Faktor 1000 erhöhen und maximal ± 5 kV Wechselspannung erzeugen können. Mittels des extra abgeschirmten roten Kabels wird diese Spannung nun an die Elektroden der Küvette, welche sich oben auf den Geräten befindet, angelegt, sodass im Endeffekt eine sinusförmige Wechselspannung mit ± 2 kV bei einer Frequenz von 1 kHz zur Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle zur Verfügung steht.

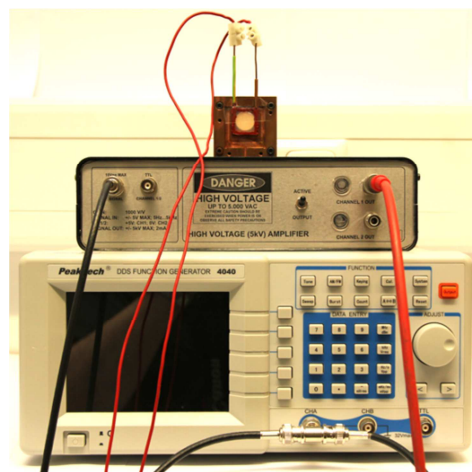


Abbildung 4.21: Zur Ausrichtung der Flüssigkristallzelle benötigte Geräte. Unten befindet sich ein Funktionsgenerator, welcher eine Sinus-Wechselspannung von 1 kHz erzeugt. Darüber der Verstärker, der die Ausgangsspannung des Frequenzgenerators um den Faktor 1000 erhöht, um in den kV-Bereich zu gelangen. Oben befindet sich eine angeschlossene Flüssigkristallzelle.

4.4.4 Temperaturzelle und deren Ansteuerung

In thermotropen Flüssigkristallen ist im Wesentlichen durch die Temperatur festgelegt, in welcher Phase sich der Flüssigkristall befindet. Allgemein liegt bei tiefen Temperaturen die kristalline Phase, während mit zunehmender Temperatur die flüssigkristallinen Phasen und später die isotrope Phase erhalten wird. Die Temperaturen der Phasenübergänge sind vom untersuchten Flüssigkristall abhängig und deshalb können einige Flüssigkristalle nicht bei Raumtemperatur vermessen werden. Zur Untersuchung verschiedener flüssigkristalliner Phasen sind dementsprechend ebenfalls unterschiedliche Temperaturen notwendig. Daher ist im Rahmen meiner Arbeit eine Temperaturzelle entwickelt worden, mit der die Flüssigkristalle untersucht werden können.

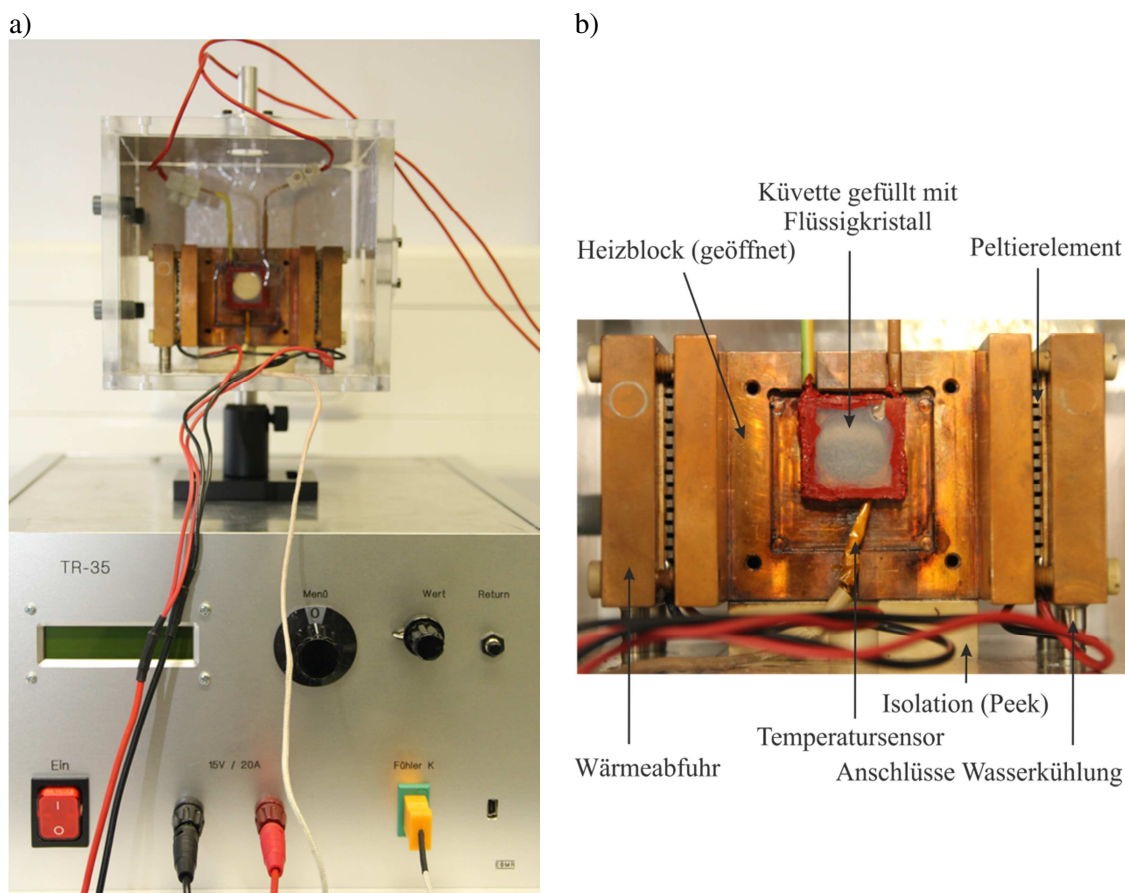


Abbildung 4.22: a) Temperatursteuerung mit angeschlossener Temperaturzelle und Spannungsversorgung. b) Genaueres Bild der Temperaturzelle, rechts und links befindet sich jeweils ein Kupferkühlkörper, gefolgt von einem Peltier-Element. In der Mitte ist eine Flüssigkristallzelle erkennbar. Darunter befindet sich der Temperatursensor.

Abbildung 4.22 zeigt die Temperaturzelle mit zugehöriger Steuerung sowie eine darin befindliche Flüssigkristallzelle, welche an die in Kapitel 4.4.3 vorgestellte Spannungsversorgung angeschlossen ist. Der Anschaulichkeit halber wurde die Frontplatte entfernt. Die Temperaturzelle besteht aus einem Kupferblock, in welchem sich ein ca. 1,5 cm großes Loch befindet, durch welches die THz-Strahlung hindurchgeleitet wird. Der Kupferblock beinhaltet eine Einfräsung für die Flüssigkristallzelle samt deren Elektroden. Nach unten ist ein

weiterer Schlitz gegeben, durch welchen ein Temperatursensor geführt wird. Dieser wird so nahe wie möglich an die Flüssigkristallzelle gebracht, um die Temperatur bestmöglich zu bestimmen. Links und rechts befindet sich jeweils ein Peltier-Element, welches sowohl zum Heizen, als auch zum Kühlen verwendet werden kann. Um vor allem beim Abkühlen die Wärme der Peltier-Elemente abzuführen, befinden sich ganz außen im Kupfer Anschlüsse für eine Wasserkühlung. Die gesamte Temperaturzelle ist auf einem hochtemperaturbeständigen Kunststoff Polyetheretherketon (kurz PEEK) angebracht und befindet sich zusätzlich in einer Plexiglaskammer, um den Wärmeübertrag nach außen gering zu halten. Der für die THz-Messungen benötigte Stickstoff wird durch Öffnungen unterhalb der Zelle und die Öffnungen für die THz-Strahlung in die Zelle geführt. Oberhalb der Zelle wird der erwärmte Stickstoff mittels eines Schlauches abgeführt (der Metallanschluss oberhalb ist erkennbar).

Die Temperaturzelle ist so konstruiert, dass Temperaturen von -5°C bis 160°C eingestellt werden können. Dies ist ausreichend, um alle hier im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssigkristalle zu charakterisieren. Limitiert wird der derzeitige Aufbau durch die verwendeten „HighTech“ Peltier-Elemente, welche für eine maximale Betriebstemperatur von 170°C ausgelegt sind.

Die Temperatursteuerung TR-35 liefert die für den Betrieb der Peltier-Elemente benötigte Spannung von 15 V bei einem maximalen Strom von 20 A. Eine eingebaute Regelung erfasst die Temperatur und kann selbstständig die eingestellte Temperatur halten. Zusätzlich können alle Messgrößen an einen PC weitergegeben werden, sodass eine automatisierte Messung erfolgen kann.

5 THz-Spektroskopie an Flüssigkristallen

Flüssigkristalle dienen aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften als Grundlage für viele schaltbare Elemente. Nicht nur im optischen Frequenzbereich können diese Verwendung finden, sondern auch im THz-Frequenzbereich sind bereits einige Bauteile basierend auf Flüssigkristallen entwickelt worden, wie in Kapitel 3.2 vorgestellt. Um für die jeweilige Anwendung den entsprechenden Flüssigkristall oder auch eine Mischung herzustellen, ist es deshalb von fundamentaler Bedeutung, die Eigenschaften der Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich zu kennen. Im Gegensatz zum optischen können im THz-Frequenzbereich beispielsweise Absorptionseffekte nicht vernachlässigt werden. Aufgrund des typischen Aufbaus der in dieser Arbeit untersuchten calamitischen Flüssigkristalle sind verschiedene systematische Studien möglich. In Abbildung 5.1 ist eine typische Molekülstruktur eines einfachen Flüssigkristalls (hier 6CHBT) gezeigt. Die unterschiedlichen Bereiche (Kohlenstoffkette, Kernstruktur und Endgruppe) sind hervorgehoben und werden im Folgenden in verschiedenen Studien näher betrachtet.

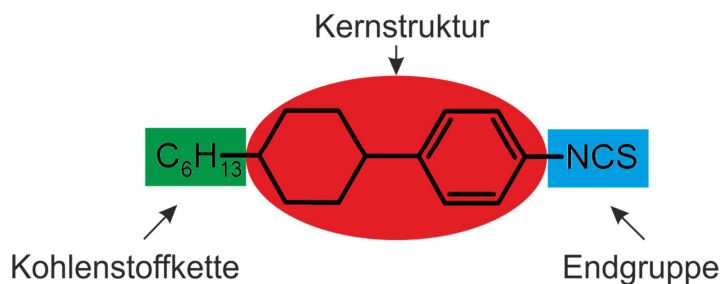


Abbildung 5.1: Molekül des Flüssigkristalls 6CHBT zur Illustration der verschiedenen Bauteile eines einfachen Flüssigkristalls.

So hat N. Vieweg in seiner Dissertation die Veränderung der THz-Eigenschaften hervorgerufen durch eine Änderung der Kettenlänge der Kohlenstoffkette (grün) beobachtet und den Gerade-Ungerade-Effekt auch für den THz-Frequenzbereich bestätigt [8]. Die beobachteten Änderungen vor allem in Bezug auf die Doppelbrechung sind sehr klein, sodass die Kohlenstoffkette nicht das ausschlaggebende Element in den Eigenschaften im THz-Frequenzbereich darstellen dürfte. Im folgenden Kapitel wird deshalb die zweite Endgruppe (blau) systematisch im THz-Frequenzbereich analysiert, indem verschiedene Atome oder auch Molekülgruppen an denselben restlichen Molekülumpf angebracht werden. Anschließend wird die Kernstruktur (rot) um einen zusätzlichen aromatischen Ring erweitert und ebenfalls die Veränderung analysiert, bevor im letzten Unterkapitel das Verhalten im THz-Frequenzbereich beim Mischen zweier Flüssigkristalle betrachtet wird.

5.1 Systematische Änderung der Endgruppe

Die Endgruppe bildet ein wichtiges Element innerhalb des Flüssigkristallmoleküls. Sie erlaubt es häufig erst aufgrund ihres permanenten Dipolmoments die Moleküle effizient in elektrischen Feldern auszurichten. So erfolgt die Ausrichtung bei geringeren Spannungen als in Flüssigkristallen, in welchen erst ein Dipolmoment durch das angelegte elektrische Feld

induziert werden muss [151]. Dementsprechend bestimmt sie maßgeblich die generellen Schalteigenschaften flüssigkristallbasierter Bauteile. Weiterhin hat die Endgruppe einen großen Einfluss auf benachbarte Flüssigkristallmoleküle und kann beispielsweise die Bildung von Dimeren begünstigen [152].

Nicht nur die dielektrischen Eigenschaften im niedrigen Frequenzbereich werden durch die Endgruppe maßgeblich beeinflusst, auch im optischen bzw. im ultravioletten Spektralbereich wirkt sich eine Änderung der Endgruppe auf das Absorptionsverhalten und die Doppelbrechung aus. So bewirkt beispielsweise eine Änderung der Endgruppe von einer Cyano- zu einer Isothiocyanatgruppe eine Verschiebung der Resonanz des π -Elektronensystems von ca. 275 nm zu 295 nm [24]. Weiterhin zeigt 6CHBT im Vergleich zu 5CB oder PCH5 eine bessere UV-Stabilität [19], was bei Alterungsprozessen von schaltbaren Bauteilen sicherlich von großem Interesse ist.

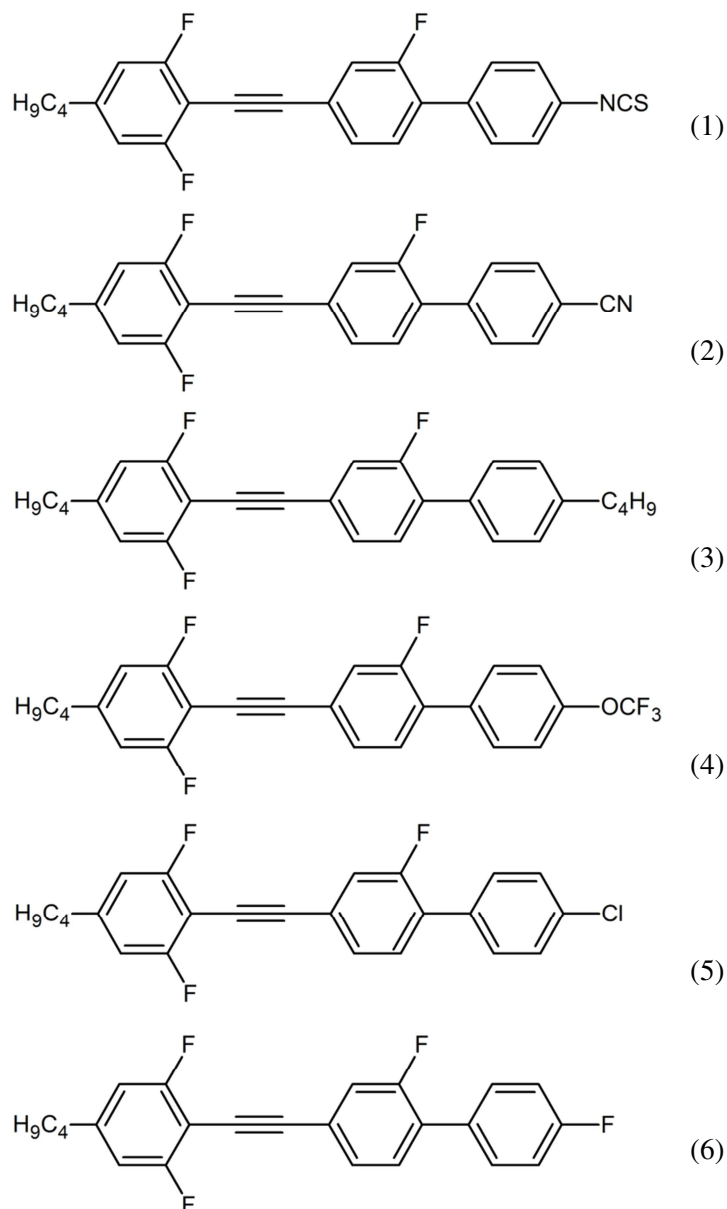


Abbildung 5.2: Molekülstruktur der untersuchten Flüssigkristalle mit unterschiedlichen Endgruppen.

Dies zeigt, dass die Endgruppe ein zentrales Element für die Eigenschaften von Flüssigkristallen in sehr verschiedenen Frequenzbereichen darstellt. Im THz-Frequenzbereich fand bisher keine systematische Untersuchung der Struktur-THz-Eigenschaftsbeziehungen bezogen auf die Endgruppe statt, welche im Folgenden vorgestellt wird. Hierfür werden die in Abbildung 5.2 gezeigten Flüssigkristallmoleküle untersucht. Diese bestehen alle aus einer Kohlenstoffkette mit vier Kohlenstoffatomen und den dazugehörigen 9 Wasserstoffatomen. In der Kernstruktur befinden sich beginnend von der Kohlenstoffkette ein aromatischer Ring, eine Kohlenstoffdreifachbindung und zwei weitere aromatische Ringe. In lateraler Position sind an den ersten aromatischen Ring jeweils ein Fluoratom an der oberen rechten und unteren rechten Position des Rings angebracht sowie am mittleren aromatischen Ring ebenfalls an der oberen rechten Position. Diese Struktur ist für alle in diesem Unterkapitel untersuchten Flüssigkristalle

identisch gewählt, um gezielt nur den Einfluss der Endgruppe studieren zu können. Die Endgruppe variiert zwischen einer Isothiocyanat- (NCS), einer Cyano- (CN) und einer Trifluormethoxygruppe (OCF_3), einem Fluor- (F) oder Chloratom (Cl) und einer weiteren Kohlenstoffkette (C_4H_9).

Tabelle 5.1: Phasenübergangstemperaturen der untersuchten Flüssigkristalle und Temperatur während der durchgeführten Messung.

Endgruppe	Schmelzpunkt (°C)	Klärpunkt (°C)	Messtemperatur (°C)
C_4H_9	37,2	121,2	91
F	45,7	111,4	81
OCF_3	39,6	128,8	99
Cl	74,5	152,7	123
NCS	101,7	224,8	150
CN	102,5	217,5	130

Die untersuchten Flüssigkristalle werden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dabrowski an der Universität in Warschau synthetisiert und liegen für die Messungen als Reinsubstanzen vor. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Temperaturbereiche der nematischen Phase und eine generelle Untersuchung bei Raumtemperatur ist nicht möglich. In Tabelle 5.1 sind die jeweiligen Phasenübergangstemperaturen sowie die Temperatur der Flüssigkristallzelle während der Messung angegeben.

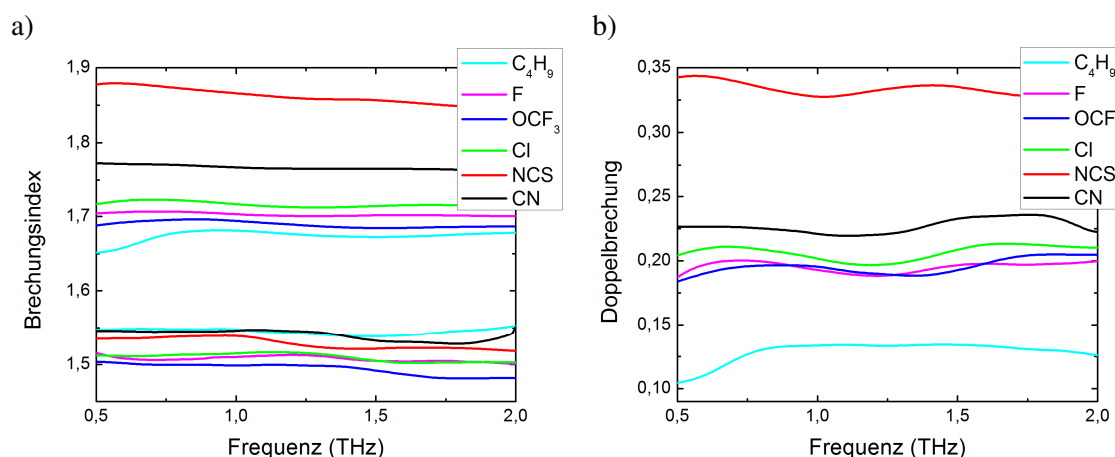


Abbildung 5.3: (a) Brechungsindizes für ordentliche und außerordentliche Polarisation für Flüssigkristalle mit unterschiedlicher Endgruppe. (b) Aus den Brechungsindizes resultierende Doppelbrechung.

Die Ergebnisse für den Brechungsindex sowie die daraus resultierende Doppelbrechung aller untersuchten Flüssigkristalle sind in der gemeinsamen Abbildung 5.3 gegeben. Die ordentlichen Brechungsindizes liegen vergleichsweise nahe beieinander, da die Endgruppe entlang der Längsachse angebracht ist und deshalb die außerordentlichen Eigenschaften eher beeinflussen sollte. So zeigt der Flüssigkristall mit der OCF_3 -Endgruppe den niedrigsten ordentlichen Brechungsindex, was daran liegen kann, dass die Endgruppe sehr groß ist und somit eine kleinere Dichte vorliegt. Weiterhin zeigen die Flüssigkristalle mit der Cl- und F-Endgruppe nahezu identische ordentliche Brechungsindizes, was damit zusammenhängen kann, dass beide

Endgruppen nur aus einem einzelnen Atom bestehen. Die anderen drei Flüssigkristalle zeigen leicht höhere Werte für den ordentlichen Brechungsindex, was einerseits für die CN- und NCS-Endgruppe mit der relativ niedrigeren Temperatur zum nematisch isotropen Phasenübergang und für die C₄H₉ mit der Lage des Dipolmomentes zusammenhängen kann. Auch im optischen Frequenzbereich bei 589 nm werden wie in Tabelle 5.2 zu sehen nahezu identische Werte für den ordentlichen Brechungsindex um $n_o=1,5$ ermittelt.

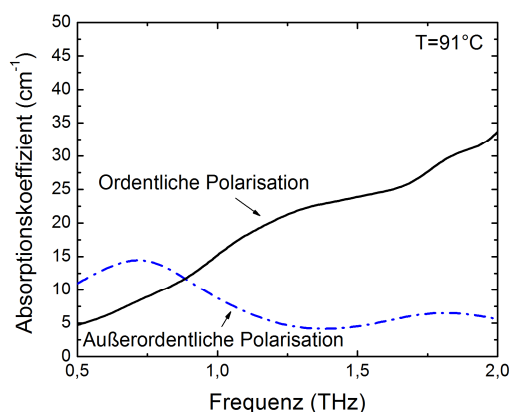
Für die außerordentlichen Brechungsindizes ist jedoch eine klare Tendenz zu sehen, welche sich auch im Wesentlichen in der resultierenden Doppelbrechung widerspiegelt. Dies war zu erwarten, da durch eine Änderung der Endgruppe die Längsachse des Moleküls eine stärkere Veränderung erfährt und dementsprechend die außerordentlichen Werte signifikantere Änderungen zeigen sollten. Ein Vergleich zu optischen Werten gemessen bei einer Wellenlänge von 589 nm ist in Tabelle 5.2 zu finden und zeigt, dass generell für die hier untersuchten Flüssigkristalle die Doppelbrechung im optischen Frequenzbereich höher als im THz-Frequenzbereich ist. Dieses Verhalten lässt sich bei vielen Flüssigkristallen beobachten [8], [47]. Die mit Abstand höchste Doppelbrechung resultiert für die NCS-Gruppe, gefolgt von der CN-Endgruppe. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die NCS-Gruppe eine Erweiterung des π -Elektronensystems bewirkt [24], was sich auch in den gemessenen optischen Werten von $\Delta n=0,527$ und $\Delta n=0,435$ widerspiegelt.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Cl-Endgruppe eine höhere Doppelbrechung sowohl im THz- als auch im optischen Frequenzbereich besitzt als die F-Gruppe. Da es sich in beiden Fällen um ein einzelnes Atom handelt, müssen dessen Eigenschaften dieses Verhalten induzieren. Beide Atome gehören zu den Halogenen und befinden sich dementsprechend in der siebten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Da die Endgruppe für die Ausrichtung in einem elektrischen Feld und damit für das Dipolmoment verantwortlich ist, lohnt sich ein Blick auf die Elektronegativität beider Atome. Diese ist für ein Fluoratom mit 3,98 höher als bei einem Chloratom mit 3,16 [153] und zeigt somit, dass die freien Elektronen des π -Elektronensystems stärker in Richtung des Fluoratoms tendieren, was die niedrigere Doppelbrechung bewirken kann [154].

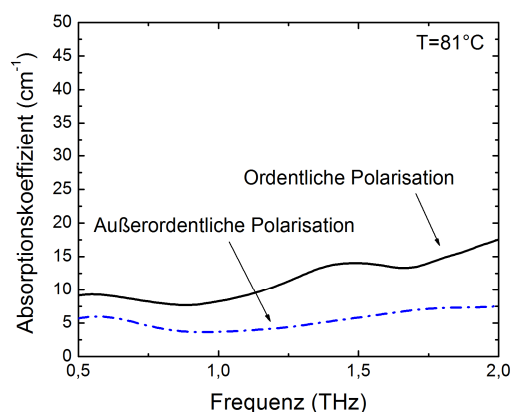
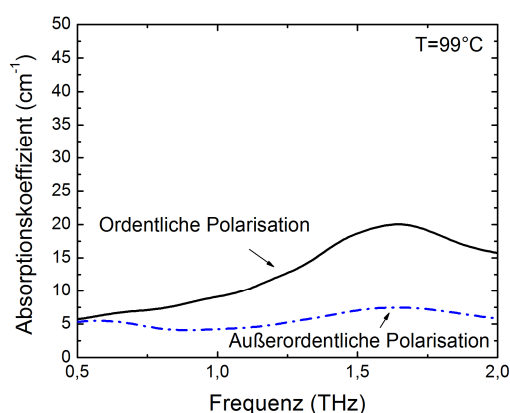
Tabelle 5.2: Vergleich der Brechungsindizes (n_o und n_e) sowie der daraus resultierenden Doppelbrechung (Δn) bei einer Frequenz von 1 THz mit optischen Werten bei einer Wellenlänge von 589 nm gemessen von der Universität in Warschau.

Endgruppe	1 THz		589 nm	
	n_o / n_e	Δn	n_o / n_e	Δn
C₄H₉	1,547 / 1,681	0,134	1,491 / 1,804	0,313
F	1,510 / 1,703	0,193	1,501 / 1,805	0,304
OCF₃	1,499 / 1,694	0,195	1,470 / 1,763	0,293
Cl	1,515 / 1,717	0,202	1,502 / 1,844	0,342
NCS	1,538 / 1,866	0,328	1,510 / 2,037	0,527
CN	1,546 / 1,767	0,221	1,489 / 1,924	0,435

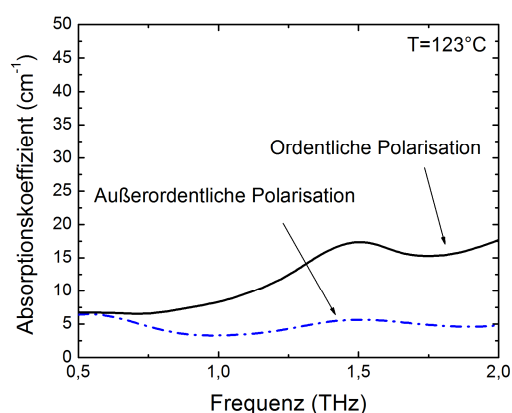
Beim Vergleich der Doppelbrechungen im optischen und THz-Frequenzbereich fällt auf, dass tendenziell die gleiche Reihenfolge in beiden Messbereichen zu finden ist. Die einzige Ausnahme liegt in dem Flüssigkristall mit der C₄H₉-Endgruppe. Dieser zeigt im optischen Frequenzbereich eine im Vergleich zu den anderen Flüssigkristallen höhere Doppelbrechung als im THz-Frequenzbereich. Ursache könnte hierfür in dem recht schwachen Dipolmoment und auch der Position des Dipolmomentes zu finden sein, welches eine Ausrichtung im elektrischen Feld schwierig gestaltet. Die optischen Messungen erfolgen jedoch mit Hilfe einer Polymerschicht zum Ausrichten der Flüssigkristallmoleküle und gewährleisten vermutlich dadurch eine bessere Orientierung.

a) Endgruppe: C_4H_9 

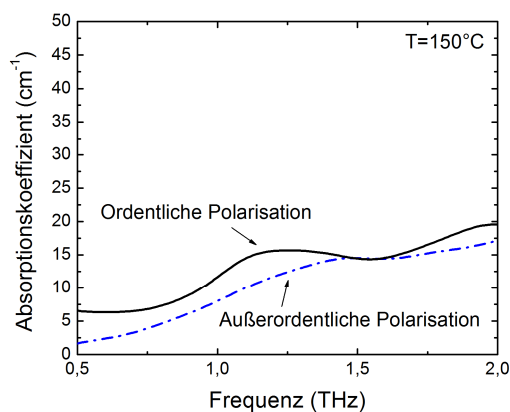
b) Endgruppe: F

c) Endgruppe: OCF_3 

d) Endgruppe: Cl



e) Endgruppe: NCS



f) Endgruppe: CN

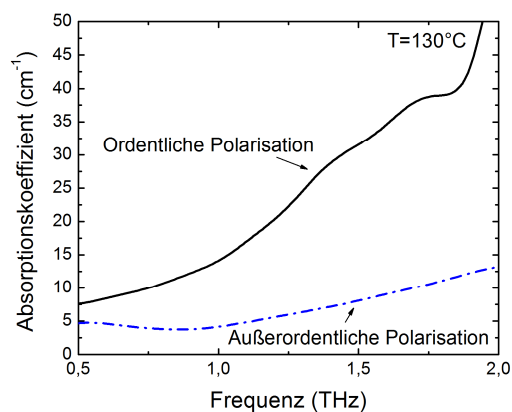


Abbildung 5.4: Absorptionskoeffizienten für ordentliche und außerordentliche Polarisation der Flüssigkristalle mit unterschiedlichen Endgruppen (a) C_4H_9 , (b) F, (c) OCF_3 , (d) Cl, (e) NCS, (f) CN.

Die Absorptionskoeffizienten im THz-Frequenzbereich sind in Abbildung 5.4 für die verschiedenen Flüssigkristalle mit unterschiedlichen Endgruppen zu sehen. Auffällig ist, dass die Absorption in der ordentlichen Polarisationsachse für alle Flüssigkristallmoleküle im Wesentlichen die außerordentliche Polarisationsachse übersteigt. Lediglich bei dem Flüssigkristall mit der Endgruppe C_4H_9 findet man im niedrigen Frequenzbereich eine höhere

außerordentliche Absorption aufgrund eines größeren Absorptionspeaks und bei der NCS-Endgruppe findet man im Bereich von 1,5 THz einen kleinen Dichroismus aufgrund der erhöhten Absorption in dieser Polarisationsachse. In allen anderen Flüssigkristallen verhält sich der außerordentliche Absorptionskoeffizient bei kleinen Werten relativ flach über den gesamten gemessenen Frequenzbereich.

Die Absorptionskoeffizienten der ordentlichen Polarisationsachse verhalten sich für die verschiedenen untersuchten Flüssigkristalle recht unterschiedlich. Für den Flüssigkristall mit Cyanoendgruppe steigt die Absorption kontinuierlich, erreicht sogar Werte über 50 cm^{-1} bei hohen Frequenzen und verzeichnet somit die höchste Absorption der untersuchten Flüssigkristalle. Dieses Phänomen deckt sich mit Beobachtungen in anderen Flüssigkristallen, welche ebenfalls dieselbe Endgruppe besitzen [47], [56] und kann auf ähnlich starke Absorptionsbanden wie bei 5CB im höheren Frequenzbereich deuten [58]. Dies lässt den Schluss zu, dass die Cyanoendgruppe generell eine starke Absorption im THz-Frequenzbereich hervorrufen kann. Die zweithöchste Absorption wird für den Flüssigkristall mit der Endgruppe C_4H_9 gemessen. Hier erfolgt ebenfalls ein Anstieg mit steigender Frequenz und Werte über 30 cm^{-1} werden erlangt. Die anderen Flüssigkristalle zeigen ein breites Absorptionsband bei unterschiedlichen Frequenzen mit einem Maximalwert jeweils bei 1,51 THz (Cl), 1,49 THz (F), 1,25 THz (NCS), einen kleinen Abfall zu höheren Frequenzen hin und mit anschließendem Anstieg bis zum Ende des gemessenen Spektralbereichs. Bemerkenswert ist wiederum das sehr ähnliche Verhalten der beiden Flüssigkristalle mit einatomiger Endgruppe. Lediglich der Flüssigkristall mit OCF_3 -Endgruppe zeigt nach seinem breiten Absorptionsband bei 1,65 THz einen Abfall zu höheren Frequenzen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vorliegenden Messungen gezeigt haben, dass die Endgruppe einen wesentlichen Beitrag zu den Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich beiträgt. Die systematische Untersuchung zeigt, dass der Einfluss auf den ordentlichen Brechungsindex geringer ausfällt als auf den Außerordentlichen. So kann beispielsweise die Doppelbrechung durch eine Isothiocyanatgruppe wesentlich vergrößert werden. Ein Vergleich mit optischen Materialparametern zeigt bis auf eine Ausnahme die gleiche Tendenz, jedoch mit generell niedrigeren Doppelbrechungen im THz-Frequenzbereich. Das Absorptionsverhalten ist für die untersuchten Flüssigkristalle recht unterschiedlich. Es lässt sich allerdings erkennen, dass die beiden Flüssigkristalle mit einer einatomigen Endgruppe ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen. Der Flüssigkristall mit einer Cyanoendgruppe besitzt eine stark mit der Frequenz ansteigende Absorption ähnlich wie bei der Familie der nCBs und somit scheint die Endgruppe in diesem Fall ausschlaggebend zu sein.

5.2 Änderung der Kernstruktur

Die Kernstruktur bildet den wesentlichen Teil eines Flüssigkristalls. Daher ist diese auch maßgeblich für die Eigenschaften des Flüssigkristalls verantwortlich. Aufgrund ihrer länglichen Struktur bezeichnet man die in dieser Arbeit untersuchten Flüssigkristalle als Kalamiten. Vor allem für die optischen Eigenschaften ist die durch die Kernstruktur vorgegebene π -Elektronenstruktur entscheidend. Je länger das Elektronensystem wird, desto weiter schieben die Resonanzfrequenzen in Richtung größerer Wellenlängen [24]. Dies beeinflusst

hauptsächlich den außerordentlichen Brechungsindex und man erhält im Allgemeinen eine größere Doppelbrechung im gesamten optischen Spektralbereich [155]. Inwieweit und ob sich ein ähnliches Verhalten auch im THz-Frequenzbereich beobachten lässt, ist deshalb Gegenstand dieses Kapitels.

Die Kernstruktur kann auf vielfältigste Weise manipuliert werden. Um ein Beispiel zu nennen, kann ein Kohlenstoffring ohne delokalisierte Elektronen an einen aromatischen Ring angehängt werden oder eine Kohlenstoffdreifachbindung zwischen die aromatischen Ringe eingebracht werden. Für eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten sei auf Fachliteratur verwiesen [5]. In dem hier vorgestellten Fall bewirkt eine zusätzliche aromatische Gruppe eine Erweiterung des π -Elektronensystems. Die Molekülstruktur des ersten untersuchten Flüssigkristalls ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Das Molekül besteht in der Kernstruktur aus direkt verbundenen aromatischen Ringen. Am einen Ende befindet sich eine Alkylgruppe bestehend aus 5 Kohlenstoffen, während auf der anderen Seite eine Isothiocyanatgruppe angebracht ist. Rechts und links der Isothiocyanatgruppe befindet sich ein Fluoratom in lateraler Position des aromatischen Rings.

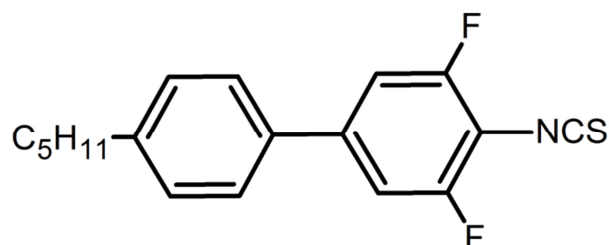


Abbildung 5.5: Struktur des untersuchten Flüssigkristalls mit zwei aromatischen Ringen.

Verglichen wird der bereits beschriebene Flüssigkristall mit dem in Abbildung 5.6 gezeigten. Beide Endgruppen und auch die lateralen Positionen der Fluoratome sind identisch gewählt. Lediglich die Kernstruktur ist um einen direkt verbundenen aromatischen Ring erweitert.

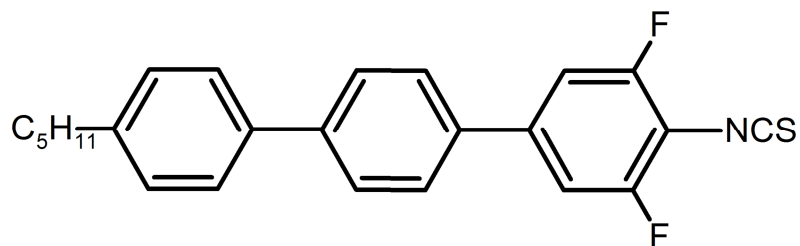


Abbildung 5.6: Struktur des untersuchten Flüssigkristalls mit drei aromatischen Ringen.

Da der vor allem zuletzt genannte Flüssigkristall bei Raumtemperatur nicht in der nematischen Phase vorliegt, werden beide Flüssigkristalle mit dem bereits aus Kapitel 3.1 bekannten Flüssigkristall 6CHBT vermischt, sodass jeweils ein molares Mischungsverhältnis von 85% 6CHBT und 15% des zu untersuchenden Flüssigkristalls vorliegt.

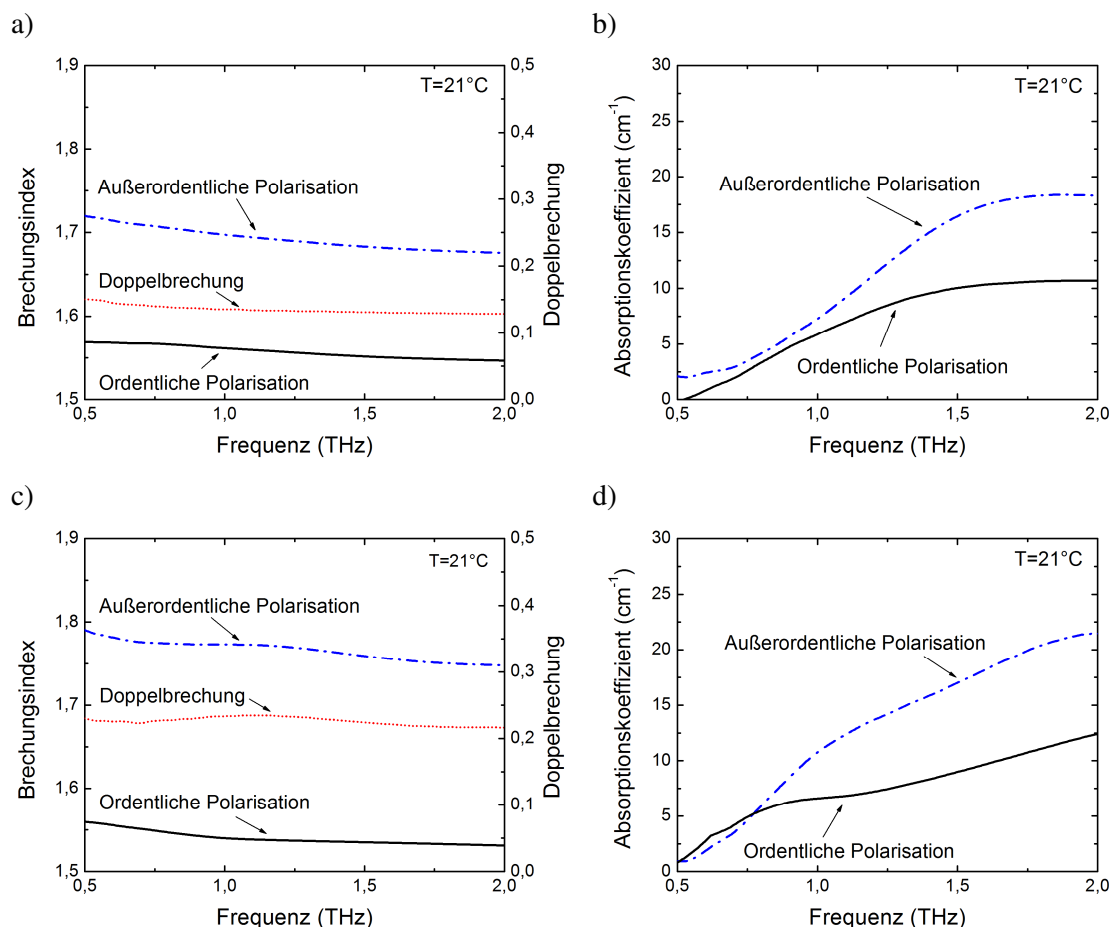


Abbildung 5.7: a) Brechungsindex und b) Absorptionskoeffizient der Flüssigkristallmischung mit zwei aromatischen Ringen in der Kernstruktur sowie c) Brechungsindex und d) Absorptionskoeffizient mit drei aromatischen Ringen in der Kernstruktur.

Die gewonnenen Eigenschaften der Flüssigkristalle sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die beiden oberen Graphen zeigen die Brechungsindizes samt Doppelbrechung sowie die Absorptionskoeffizienten der Mischung mit nur zwei aromatischen Ringen in der Kernstruktur, während die unteren beiden Graphen Resultate basierend auf Messungen an der Mischung mit drei aromatischen Ringen in der Kernstruktur beinhaltet. Im Vergleich der Brechungsindizes fällt auf, dass sich beide Flüssigkristalle wie erwartet verhalten. Der Brechungsindex in der ordentlichen Polarisation ist nahezu identisch, während in der außerordentlichen Polarisation höhere Werte in der Mischung bestehend aus einer Kernstruktur mit drei aromatischen Ringen erhalten werden. Damit einhergehend steigt die Doppelbrechung im gesamten untersuchten Spektralbereich und exemplarisch bei der Frequenz von 1 THz von 0,14 auf 0,23. Aufbauend auf diesen Resultaten können somit Mischungen mit hoher Doppelbrechung erzeugt werden, welche für viele Bauteile im THz-Frequenzbereich von Vorteil sind. Diese Feststellung bietet auch die Grundlage zum Erhalt der in Kapitel 9.1 vorgestellten hochdoppelbrechenden Flüssigkristalle.

Betrachtet man die gewonnen Absorptionskoeffizienten, so erkennt man, dass für beide Flüssigkristalle der außerordentliche Absorptionskoeffizient bis auf den Frequenzbereich unter

0,8 THz oberhalb der Werte für ordentliche Polarisation zu finden ist. Während die Mischung mit nur zwei aromatischen Ringen in der Kernstruktur nur ein breites Absorptionsmaximum liefert, zeigt die zweite Mischung an dem breiten Absorptionsmaximum eine zusätzliche Absorptionsschulter im Bereich von 1 THz. Hier scheinen zusätzliche Schwingungsmoden aufzutreten. Dies ist nicht unbedingt verwunderlich, da durch das Hinzufügen weiterer Atome zusätzliche Freiheitsgrade entstehen, welche sich auch auf die Absorption im THz-Frequenzbereich auswirken können.

Die Annahme, dass das π -Elektronensystem der aromatischen Strukturen wie im Optischen einen wesentlichen Beitrag zur Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich liefert, kann anhand der in diesem Kapitel durchgeführten Messungen bestätigt werden. Durch das Hinzufügen einer aromatischen Gruppe zur Kernstruktur eines Flüssigkristallmoleküls wurde eine signifikant höhere Doppelbrechung ermittelt, während die Absorptionsverläufe relativ ähnlich ausfallen.

5.3 Mischung von Flüssigkristallen

Obwohl es eine Vielzahl an verschiedenen Flüssigkristallen gibt, eignen sich die wenigsten in ihrer Reinform für die darauf aufbauenden Anwendungen. Ein Hauptproblem ist zumeist, dass viele der Materialien ihre flüssigkristalline Phase nicht bei Raumtemperatur besitzen. Während beispielsweise 5CB und 6CB diese Anforderung erfüllen, wird bereits durch ein weiteres Kohlenstoffatom in der Alkylkette, um 7CB zu erhalten, der Schmelzpunkt auf 28,5°C angehoben [156]. Verfolgt man diese Reihe weiter, so gelangt man zwar bei Raumtemperatur wieder im flüssigkristallinen Milieu, jedoch in einer smektischen Phase, welche für Anwendungen häufig nicht gewünscht ist. Weiterhin strecken sich die nematischen Phasen von Reinsubstanzen häufig nur über einen kleinen Temperaturbereich und erlauben somit nur unter idealen Bedingungen eine bestimmungsgemäße Anwendung. Neben den rein temperaturspezifischen Anforderungen sind auch die optischen, die dielektrischen und die dynamischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Dementsprechend ist häufig eine spezifische Anpassung der Absorption, des Brechungsindex, der Doppelbrechung, der dielektrischen Anisotropie sowie der elastischen Konstanten oder der Viskosität gewünscht. Um Flüssigkristalle mit den benötigten Anforderungen zu erhalten, ist der meistgewählte Ansatz diese miteinander oder auch mit Fremdstoffen zu vermischen. Hierbei können nicht nur die Eigenschaften einer Phase in gewissen Rahmen individuell angepasst werden, sondern es bietet sich sogar die Möglichkeit neue Phasen zu entdecken. Beispielsweise kann bei Zugabe einer chiralen Substanz zu einem nematischen Flüssigkristall ein cholesterischer Flüssigkristall hergestellt werden [5].

Auch für mögliche zukünftige schaltbare THz-Bauteile können spezifische Eigenschaften wie beispielsweise eine hohe Doppelbrechung als auch eine niedrige Absorption eine wichtige Eigenschaft sein (siehe Kapitel 9). Die Herstellung von Mischungen optimiert für den THz-Frequenzbereich wurden bisher entweder nach dem „Try and Error“ Prinzip hergestellt oder optische Materialparameter dienen, zumindest für den zu erwartenden Brechungsindex, als Grundlage. Ersteres kann zu einer sehr Zeit aufwendigen Arbeit ausarten und zudem noch hohe Kosten verursachen, während letztere Methode keinerlei Informationen über die Absorptionseigenschaften im THz-Frequenzbereich liefern kann. Hier liegt ein sehr spannender

Frequenzbereich vor, da nicht nur wie im infraroten Spektralbereich intramolekulare Schwingungen zum Absorptionsverhalten beitragen, sondern auch intermolekulare Wechselwirkungen unter den einzelnen Molekülen berücksichtigt werden müssen. Um die erhaltene Problemstellung systematischer angehen zu können, werden in diesem Kapitel zwei Mischungen (1680 und 1984) untersucht und anschließend wird eine neue Mischung (1988) basierend auf den beiden ersten Mischungen hergestellt. Das hierbei verwendete Mischungsverhältnis beträgt 1:1.

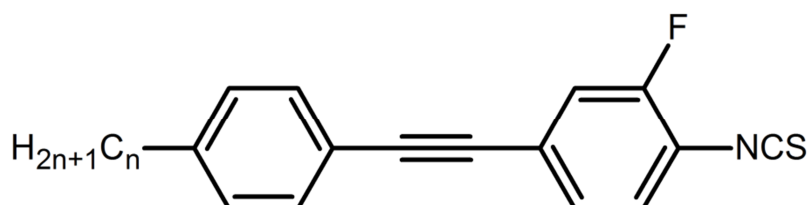


Abbildung 5.8: Struktur der Flüssigkristallmoleküle im Flüssigkristall 1680 [157].

Die erste untersuchte Mischung 1680 besteht aus den in Abbildung 5.8 gezeigten Strukturen. Alle Flüssigkristallmoleküle beinhalten eine Tolankernstruktur, welche aus zwei aromatischen Ringen verbunden über eine Kohlenstoffdreifachverbindung besteht. Eine Isothiocyanatgruppe bildet die Endgruppe und ein Fluoratom befindet sich in der lateralen Position des aromatischen Rings nahe der Isothiocyanatgruppe. Der Unterschied liegt lediglich in der abschließenden Kohlenstoffkette, welche 3, 5 und 7 Kohlenstoffe beinhaltet. Die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 5.3 gegeben. Hier befinden sich auch noch zusätzliche Informationen zu der Mischung, wie die Schmelztemperatur (engl.: melting point, m.p.) von -2°C , der Klärpunkt (engl.: clearing point, c.p.) von $40,7^{\circ}\text{C}$ sowie die dielektrischen und optischen Eigenschaften bei 589 nm.

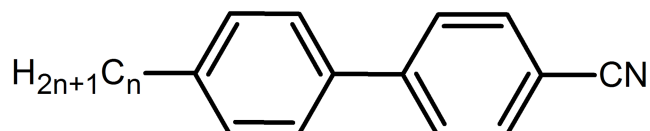


Abbildung 5.9: Struktur der Flüssigkristallmoleküle im Flüssigkristall 1984 [158].

Die Molekülstruktur der zweiten verwendeten Mischung 1984 ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Diese Mischung besteht aus den Flüssigkristallen der ungeraden nCB Reihe von $n=3$ über $n=5$ bis $n=7$ und hat dementsprechend eine Cyanoendgruppe und zwei direkt verbundene aromatische Ringe. Der Index n bezeichnet die Anzahl der Kohlenstoffatome an der zweiten Endposition des Moleküls. Auch für diese Mischung sind die genaue Zusammensetzung sowie Schmelz- (-20°C) und Klärtemperatur ($37,1^{\circ}\text{C}$), die dielektrischen und die optischen Eigenschaften bei 598 nm in Tabelle 5.3 gegeben.

Tabelle 5.3: Mischungsverhältnis in Massenprozent (%wt) und das Stoffmengenverhältnis für die Mischung 1988, Schmelzpunkt, Klärpunkt und dielektrische (ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}) sowie optische Eigenschaften (n_e , n_o , Δn) bei 589 nm der untersuchten Flüssigkristalle sowie berechneter Mittelwert zum Vergleich zur Mischung.

	%wt	m.p.	c.p.	ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp}	n_e , n_o	Δn
1680	n=3 (16,16) n=5 (41,45) n=7 (42,39)	-2°C	40,7°C	16,6 5,0	1,8632 1,5568	0,3064
1984	n=3 (8,65) n=5 (54,64) n=7 (36,71)	-20°C	37,1°C	19,55 6,55	1,6944 1,5328	0,1615
Mittelwert		-11°C	38,9°C	18,08 5,78	1,7788 1,5448	0,2340
Mischung (1988)	50:50	-20°C	39,9°C	19,6 6,0	1,7742 1,5452	0,229

Die Mischung 1988 besteht wie bereits erwähnt aus den beiden vorgestellten Mischungen und wurde so hergestellt, dass ein Mischungsverhältnis der Stoffmengenkonzentration von 1:1 vorliegt. Der gemessene Wert für die Schmelztemperatur liegt bei -20°C und der Klärpunkt ist bei 39,9°C zu finden. Die dielektrischen sowie optischen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 5.3 angegeben. Zum Vergleich ist zusätzlich der Mittelwert aus den Messwerten der beiden Mischungen eingetragen. Hier fällt direkt auf, dass nicht alle Parameter der neuen Mischung durch einfache Berechnung bestimmt werden können. Beginnend mit der Schmelztemperatur erkennt man, dass diese wesentlich niedriger gemessen als berechnet worden ist. Dieses Phänomen ist bekannt [159] und durch geschicktes Anpassen des Mischungsverhältnisses ist es sogar möglich, einen Schmelzpunkt der Mischung unterhalb der einzelnen Schmelzpunkte der beiden Ausgangsstoffe zu erhalten. Häufig wird deshalb das Mischungsverhältnis mit dem niedrigsten Schmelzpunkt gesucht, welches man als eine eutektische Mischungen bezeichnet [160]. Der Klärpunkt der Mischung weicht lediglich um ein Grad von dem berechneten Mittelwert ab und liegt dementsprechend zwischen den beiden Werten der Einzelkomponenten. Dieser lineare Zusammenhang ist wiederum typisch für Flüssigkristallmischungen [5], [159]. Abweichungen zwischen berechneten Werten und gemessenen Werten können jedoch aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen auftreten und sogar neue Phasen implementieren [161].

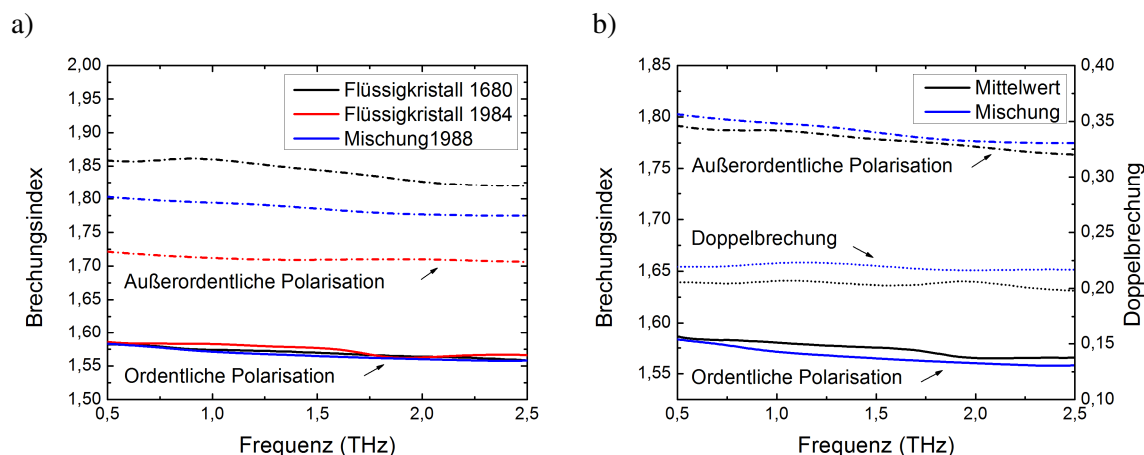


Abbildung 5.10: a) Brechungsindizes der einzelnen Flüssigkristalle sowie der Mischung jeweils für ordentliche und außerordentliche Polarisation. b) Vergleich der Brechungsindizes sowie der Doppelbrechung der Mischung mit den aus den einzelnen Flüssigkristallen berechneten Mittelwerten.

Die optischen Eigenschaften der Mischung 1988 passen sehr gut zu den berechneten Mittelwerten für beide Polarisationsrichtungen. Auch die Doppelbrechung ist vergleichbar, jedoch ist der berechnete Wert etwas höher als die gewonnenen Messdaten (siehe Tabelle 5.3). Im THz-Frequenzbereich sind die Ergebnisse für die Brechungsindizes der einzelnen Bestandteile als auch der Mischung in Abbildung 5.10 a) gegeben. Man sieht sehr gut, dass die ordentlichen Brechungsindizes aller drei Substanzen nahezu identisch sind, sodass hier eine Aussage schwer fällt. Die außerordentlichen Brechungsindizes weichen jedoch klar voneinander ab und man kann deutlich erkennen, dass der Brechungsindex der Mischung zwischen den beiden Werten der Einzelsubstanzen zu finden ist. Eine genauere Betrachtung liefert Abbildung 5.10 b). Hier sind ebenfalls die Messdaten der Mischung 1988 eingetragen und zusätzlich der berechnete Mittelwert aus den beiden Einzelkomponenten 1680 und 1984. Man sieht, dass die Werte für die außerordentliche Polarisation und für die Doppelbrechung oberhalb des errechneten Mittelwertes zu finden sind. Dies korreliert mit den Ergebnissen aus dem optischen Frequenzbereich. Da dieser Effekt in beiden Messungen unabhängig voneinander beobachtet werden kann, lässt sich vermuten, dass eventuell das Mischungsverhältnis nicht exakt eingehalten worden ist und der Anteil der Komponente 1680 etwas stärker ausfällt.

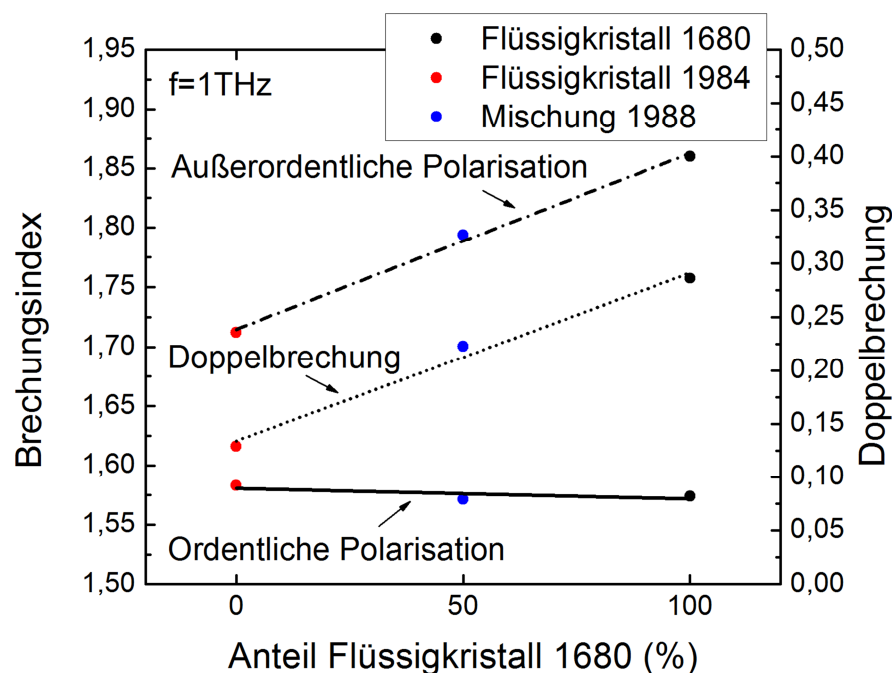


Abbildung 5.11: Brechungsindizes und Doppelbrechung der untersuchten Flüssigkristalle bei einer Frequenz von 1 THz. Ein lineares Verhalten der untersuchten Werte bei Mischung des Flüssigkristalls 1984 mit dem Flüssigkristall 1680 wird angedeutet.

Der frequenzabhängige Verlauf der Brechungsindizes der untersuchten Flüssigkristalle ist relativ konstant. Trägt man nun für beide Flüssigkristalle (1984 und 1680) und die Mischung 1988 den Brechungsindex sowie die Doppelbrechung bei einer Frequenz von 1 THz in eine separate Abbildung, so lässt sich ein linearer Zusammenhang der Materialparameter entlang des Mischungsverhältnisses vermuten (siehe Abbildung 5.11). Geht man davon aus, dass zwischen den beiden Flüssigkristalle beim Mischen keine chemische Reaktion stattfindet, ist dies zunächst auch zu erwarten [162]. Dadurch besteht die Möglichkeit durch die Mischung zweier oder mehrerer Flüssigkristalle gezielt Flüssigkristalle mit einer gewünschten Doppelbrechung herzustellen, um für eine entsprechende Anwendung den optimalen Parameter zu erhalten. Intermolekulare Wechselwirkungen und weitere Korrelationseffekte können jedoch zu Abweichungen von diesem Verhalten führen, was man beispielsweise auch bei der folgenden Betrachtung des Absorptionskoeffizienten sehen kann. Der lineare Zusammenhang kann dementsprechend als Richtlinie dienen um den gewünschten Flüssigkristall herzustellen. Es ist jedoch zu empfehlen, eine vollständige Charakterisierung nach jeder Herstellung einer neuen Mischung durchzuführen.

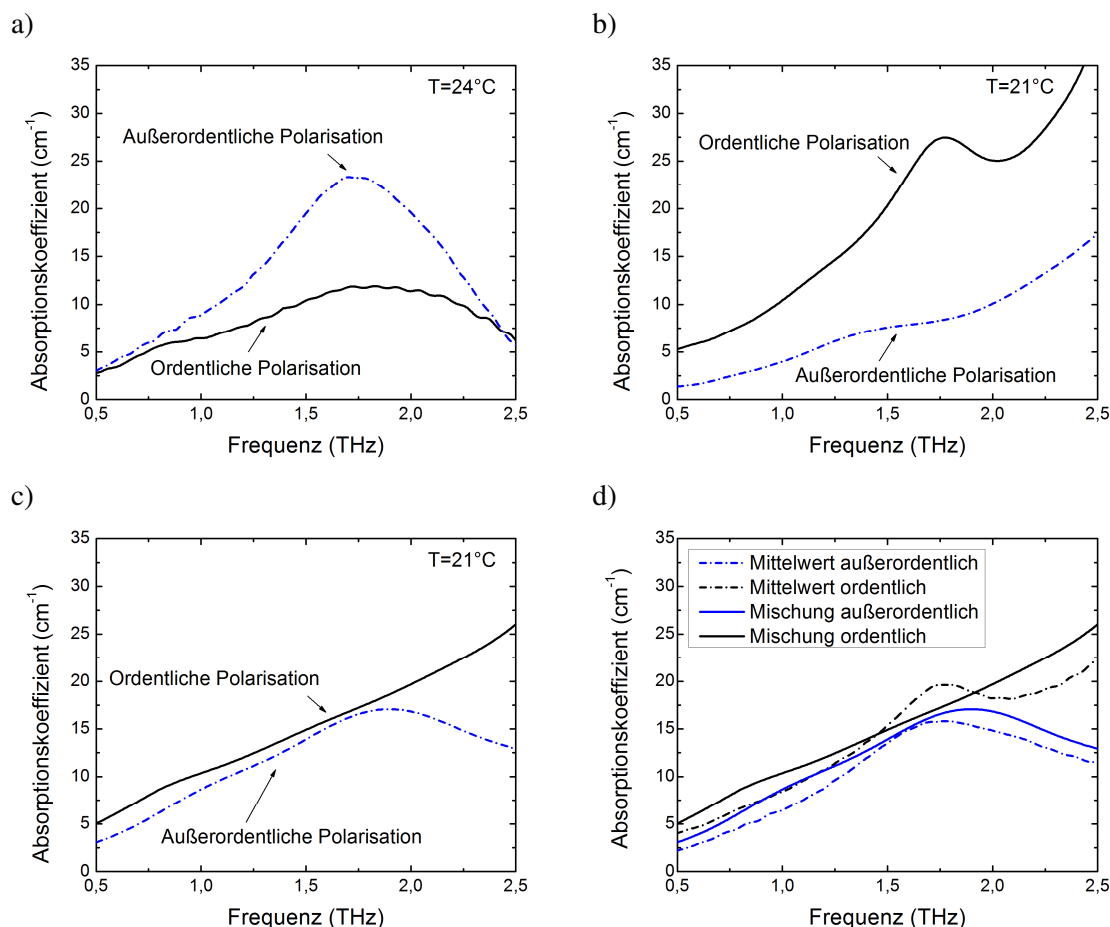


Abbildung 5.12: Absorptionskoeffizienten der Flüssigkristalle a) 1680, b) 1984 und c) der Mischung beider (1988) jeweils für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation. d) Vergleich der Absorptionskoeffizienten der Mischung mit den berechneten Mittelwerten aus den Flüssigkristallen 1680 und 1984.

Die gemessenen Absorptionskoeffizienten der drei Flüssigkristalle sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Wie bereits bei der systematischen Untersuchung des Einflusses der Endgruppe auf die THz-Eigenschaften (Kapitel 5.1) liegt der außerordentliche Absorptionskoeffizient für den Flüssigkristall 1680 aufgrund der Isothiocyanatgruppe oberhalb des Absorptionskoeffizienten der ordentlichen Achse und beide zeigen ein Maximum, bevor sie wieder zu niedrigen Absorptionswerten zurückkehren. Der Flüssigkristall 1984 jedoch zeigt das typische Verhalten für Flüssigkristalle basierend auf einer Cyanoendgruppe. Der ordentliche Absorptionskoeffizient ist oberhalb des außerordentlichen zu finden und steigt generell mit zunehmender Frequenz an. Die gewonnen Absorptionsverläufe der Mischung 1988 sind in Abbildung 5.12 d) gezeigt. Man sieht, dass der ordentliche Absorptionskoeffizient ebenfalls im gesamten Frequenzspektrum oberhalb des außerordentlichen zu finden ist. Der Kurvenverlauf wird durch einen kontinuierlichen Anstieg ohne etwaige Absorptionsmaxima dargestellt. Der außerordentliche Absorptionskoeffizient jedoch zeigt ein Maximum bei ca. 1,9 THz. Insgesamt sieht man, dass sich beide Absorptionskoeffizienten stark angenähert haben und bis zum Maximum des außerordentlichen Absorptionskoeffizienten nahezu parallel verlaufen. Dies deutet darauf hin, dass es möglich ist, durch eine gezielte Mischung beider Substanzen einen Flüssigkristall herzustellen, welcher über einen weiten Bereich des gemessenen THz-Spektrums

keinen Dichroismus aufweist. Eine solche Eigenschaft ist äußerst erstrebenswert, wenn man einen Flüssigkristall in einem Bauteil verwenden möchte, wie in Kapitel 9 näher erläutert. Bezieht man die berechneten Mittelwerte in die Betrachtung mit ein, so erkennt man, dass die gemessenen Werte für die außerordentliche Achse generell eine höhere Absorption aufweisen. Ansonsten ist der Verlauf ähnlich, da beide Kurven ein Maximum zeigen. Für den ordentlichen Fall sieht man, dass der Absorptionskoeffizient der Mischung ebenfalls über einen großen Frequenzbereich oberhalb der Absorption des Mittelwertes zu finden ist, lediglich in dem Bereich eines stärkeren Absorptionsmaximums des Flüssigkristalls 1984 tritt eine Abweichung von diesem Verhalten auf. Dieses Maximum ist in der Mischung nicht erkennbar. Eine mögliche Erklärung kann sein, dass es sich hierbei um eine intermolekulare Schwingungsmode handelt, welche in der Mischung unterdrückt wird oder die intermolekularen Wechselwirkungen verschieben diese intramolekulare Mode aus dem gemessenen Frequenzbereich. Auch die generell gemessene höhere Absorption im Vergleich zum berechneten Mittelwert kann auf die Tatsache deuten, dass zusätzliche intermolekulare Moden eine Rolle spielen, welche in den Reinsubstanzen nicht vorliegen können. Eine theoretische Betrachtung dieser inter- und intramolekularen Wechselwirkungen könnte weitere Informationen liefern, ist jedoch aufgrund der vielen verschiedenen beteiligten Moleküle in diesem Fall äußerst schwierig. Erste theoretische Berechnungen an Flüssigkristallen, aufbauend auf der Dichtefunktionaltheorie im THz-Frequenzbereich, sind von Vieweg et al. [57], [58] durchgeführt worden und werden im anschließenden Kapitel nochmals genauer betrachtet.

Insgesamt hat diese Untersuchung gezeigt, dass tendenziell wie im optischen Spektralbereich auch im THz-Frequenzbereich ein linearer Zusammenhang der Materialparameter als Richtlinie verwendet werden kann (siehe Abbildung 5.11). Dies bietet eine erste Grundlage um speziell für spätere Anwendungen entsprechende Mischungen zu designen und herzustellen. Wie man anhand der entwickelten Mischung sehen kann, ist es somit beispielsweise möglich, einen Flüssigkristall für den THz-Frequenzbereich zu entwickeln, der keinen Dichroismus aufweist. Zu beachten ist jedoch, dass intermolekulare Wechselwirkungen einen starken Einfluss auf die gewonnenen THz-Eigenschaften haben können, besonders im Hinblick auf ihr Absorptionsverhalten im THz-Frequenzbereich, sodass der lineare Zusammenhang lediglich als Orientierung dienen sollte. Die hergestellte Mischung sollte demnach bestenfalls als eigenständiger Flüssigkristall charakterisiert werden [162].

Fügt man zu den hier in Kapitel 5 vorgestellten systematischen Untersuchungen von Flüssigkristallen noch die Ergebnisse von N. Vieweg et al. [163] so erhält man erstmalig einen detaillierten Überblick über die Struktur-Eigenschaft-Beziehung von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich. Der Einfluss der wesentlichen Komponenten eines Flüssigkristallmoleküls, wie der Alkylkettenlänge, die Verlängerung der π -Elektronenstruktur in der Kerneinheit und die systematische Änderung der Endgruppe zeigen unterschiedliche Effekte. Während der recht kleine Gerade-Ungerade-Effekt anhand der Alkylkettenlänge von N. Vieweg et al. identifiziert werden konnte, zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass eine Änderung der Kernstruktur sehr starke Auswirkungen auf die Doppelbrechung liefert und die Endgruppe sowohl die Doppelbrechung als auch die Absorptionseigenschaften wesentlich beeinflusst. Zusammen mit den gewonnenen Informationen zur Auswirkung auf die Eigenschaften im THz-

Frequenzbereich bei einer Mischung von Flüssigkristallen, lassen sich aufgrund der erhaltenen Ergebnisse gezielt Flüssigkristalle für spezifische Anwendungen entwickeln.

6 Breitband THz-Messungen an Flüssigkristallen

Die Untersuchung von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich beschränkt sich meist auf Frequenzen unterhalb von 3 THz [49], [55], [60], [164]. In diesem Frequenzbereich lassen sich jedoch häufig nur einzelne breite Absorptionsmaxima oder sogar nur eine ansteigende Flanke des Absorptionskoeffizienten beobachten [47], [56], welche zu einer starken Absorption im höheren Frequenzbereich gehört, jedoch nicht mehr vollständig erfasst werden kann. Auf der anderen Seite gibt es ausreichend Informationen im optischen Frequenzbereich bis hin zu nahem und mittlerem Infrarot. Zugang zu den höheren THz-Frequenzen war bisher über die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie gegeben, welche jedoch eine stark abnehmende Signalamplitude zum niedrigeren Frequenzbereich aufweist, was zu starken Unsicherheiten der gewonnen Messdaten führt. Bisher mit FTIR-Spektrometern gewonnene Daten der nCB Familie und PCH5 haben zusätzlich den Nachteil, keine polarisationsabhängigen Informationen zu beinhalten [57].

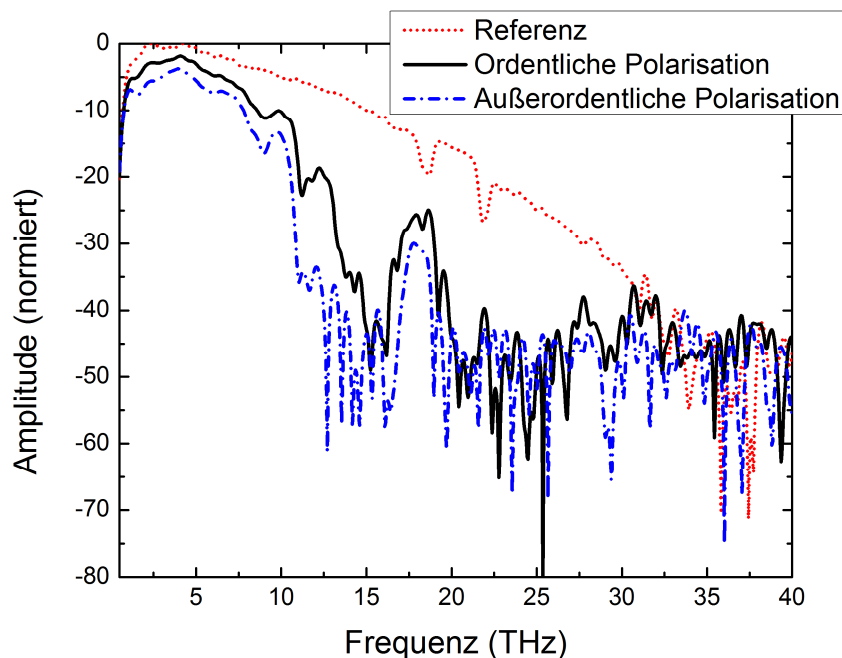


Abbildung 6.1: Referenzspektrum sowie Spektrum des Flüssigkristalls 6CHBT in beiden Polarisationsrichtungen.

Das in Kapitel 4.1.2 vorgestellte Breitband-THz-Spektrometer an der DTU in Dänemark in der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Uhd Jepsen erlaubt es, aufgrund seines guten Signal zu Rausch Verhältnisses, seiner kohärenten Detektion und seiner nahezu linear polarisierten THz-Strahlung, Flüssigkristalle über einen breiten Frequenzbereich polarisationsabhängig zu charakterisieren. Erste gewonnene Daten an dem Standard Flüssigkristall 5CB zeigen bereits das Potential dieser Spektroskopie-Methode [58]. In Abbildung 6.1 sind die erhaltenen Spektren des Flüssigkristalls 6CHBT für beide Polarisationsrichtungen sowie das Referenzspektrum mit seinen charakteristischen Einbrüchen bei 18 THz durch den strahlblockenden Siliziumwafer und

21 THz durch den verwendeten Polarisator zu sehen. Wie bei dem Flüssigkristall 5CB sind in beiden Achsen starke Absorptionsmaxima zu sehen, welche jedoch für 6CHBT zu höheren Frequenzen verschoben sind. Nach den starken Einbrüchen im Spektrum erreicht im höheren Frequenzbereich um 18 THz wieder ein Signal den Detektor, bevor die höheren Frequenzen endgültig von starken Absorptionen unterdrückt werden.

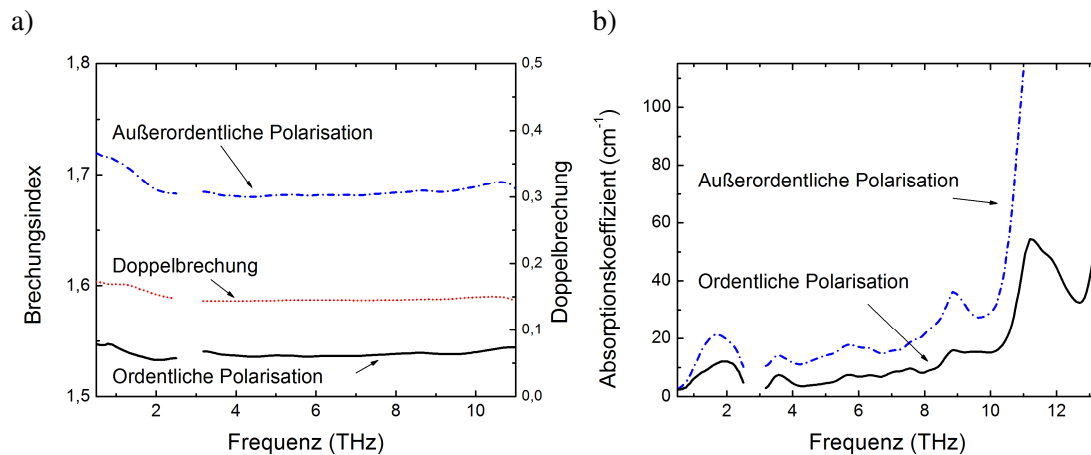


Abbildung 6.2: a) Brechungsindizes sowie Doppelbrechung und b) Absorptionskoeffizienten des Flüssigkristalls 6CHBT für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation gemessen mit dem Breitband-THz-Spektrometer in Dänemark.

Aufgrund der zu starken Absorptionsmaxima über 13 THz, ist eine Auswertung im höheren Frequenzbereich nicht möglich. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 6.2 nur den Frequenzbereich bis zu dieser Maximalfrequenz. Die gewonnen Messdaten im Frequenzbereich bis 2,5 THz sind mit dem in 4.1.1 vorgestellten Terahertz-Zeitbereichsspektrometer ermittelt worden und zeigen einen nahezu nahtlosen Übergang zu den gewonnenen Messdaten im höheren Frequenzbereich.

Nach einem leichten Abfall im niedrigen Frequenzbereich verlaufen die Brechungsindizes für beide Polarisationsrichtungen nahezu konstant im ausgewerteten Frequenzbereich. Dementsprechend ist auch eine fast konstante Doppelbrechung ermittelt worden. Ein ähnliches Verhalten ist außerhalb der starken Absorptionslinien auch für den Flüssigkristall 5CB zu sehen [58].

Im Gegensatz zu den Ergebnissen an 5CB zeigen sich jedoch für den Flüssigkristall 6CHBT im Frequenzbereich bis 10 THz keine stark ausgeprägten Absorptionslinien, lediglich vergleichsweise kleine Absorptionen sind mit einem Maximum bei 1,7 THz, 3,6 THz, 5,7 THz, 8,8 THz und dem größten in ordentlicher Polarisation bei 11,2 THz zu finden, bevor eine zu starke Absorption keine Auswertung mehr ermöglicht. Nach den starken Absorptionen des Flüssigkristalls und der TOPAS Gläser (siehe Abbildung 4.20) ist ein kleines Frequenzfenster mit wiederum vergleichsweise niedriger Absorption im Spektrum zu sehen.

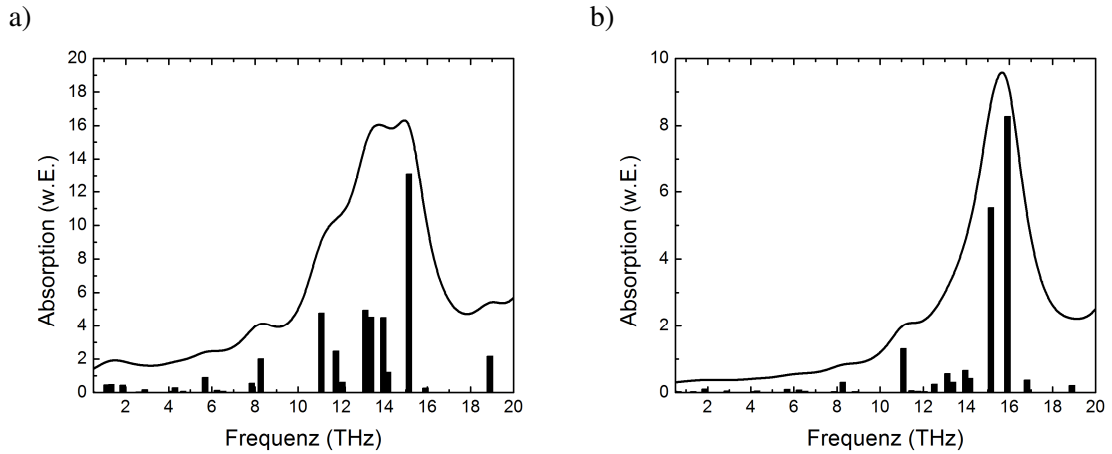


Abbildung 6.3: Berechnete Absorptionslinien des Flüssigkristalls 6CHBT für die a) außerordentliche und b) ordentliche Polarisationsrichtung. Die eingezeichnete Linie erfolgt über eine Verbreiterung der Balken durch Lorentz Funktionen.

Um den Ursprung der gefundenen Absorptionslinien zu bestimmen, wird durch eine Kooperation mit Dr. Vineet Gupta an der Universität in Lucknow (Indien), welcher auf dem Gebiet der Simulation von Molekülspektren basierend auf der Dichtefunktionaltheorie spezialisiert ist, versucht, über dichtefunktionaltheoretische Rechnungen die gewonnen Messwerte zu erklären [165]. Dafür wird zunächst mit der kommerziell erhältlichen Software GAUSSIAN [166] der quantenmechanische Grundzustand eines einzelnen Moleküls über die ortsabhängige Elektronendichte ermittelt. Als Startparameter für die Berechnung an 6CHBT dient lediglich die Molekülstruktur. Anhand dieser wird die Gesamtenergie des Moleküls unter zu Hilfenahme der bekannten und häufig verwendeten Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) hybrid Dichtefunktionalmethode [167], [168] und des 6-31+G(d,p) split valence double- ζ Basissatzes zur Beschreibung der Wellenfunktionen minimiert. Der damit erhaltene Grundzustand bildet die Basis für die weitere Berechnung der frequenzabhängigen Informationen. Die zweifache Ableitung der potentiellen Energie nach den internen Koordinaten des Molekülsystems liefert die sogenannte Hesse-Matrix, deren Eigenwerte die verschiedenen Schwingungsfrequenzen darstellen. In Abbildung 6.3 sind für beide Polarisationsrichtungen separat die jeweiligen Absorptionsfrequenzen anhand des Balkendiagramms zu erkennen. Die durchgezogene Linie erfolgt durch eine Annäherung der diskreten Datenpunkte an die bereits vorgestellten Messwerte. Dafür wird eine Lorentz-Verbreiterung an jeder erhaltenen Frequenz f_0 angenommen

$$\alpha(f) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(f-f_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad (6.1)$$

und die gewonnen Werte werden zueinander addiert. Die Halbwertsbreite Γ wird zu 30 GHz gewählt, sodass ein kontinuierliches Spektrum entsteht, welches mit den gemessenen Absorptionslinien verglichen werden kann.

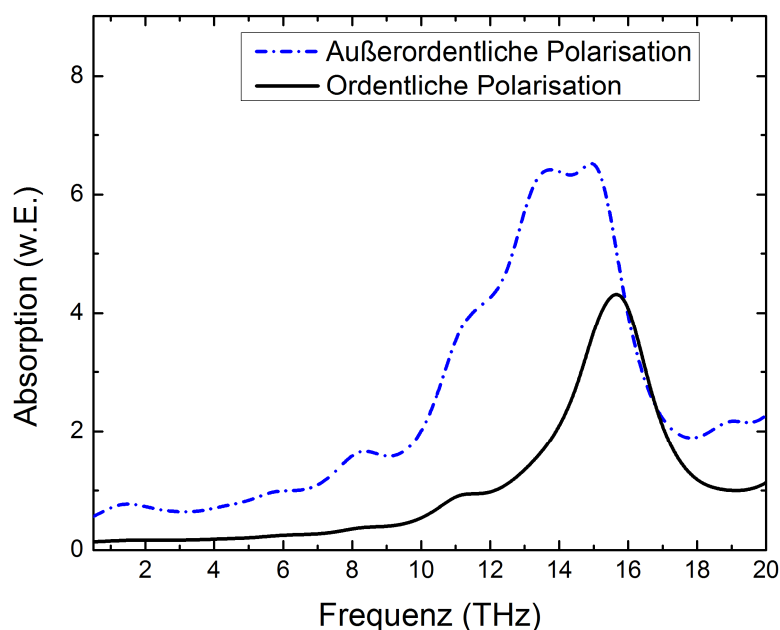


Abbildung 6.4: Theoretisch berechnete Absorption des Flüssigkristalls 6CHBT für beide Polarisationsrichtungen.

Für beide Polarisationsrichtungen ist das endgültige Resultat der Rechnungen in Abbildung 6.4 zu sehen. Analog zu den gewonnenen Messdaten sieht man sehr stark ausgeprägte Absorptionsmaxima im Frequenzbereich zwischen 11 THz und 17 THz. Wie auch in den erhaltenen Messergebnissen ist wieder eine niedrigere Absorption bei höheren Frequenzen (17 THz–20 THz) zu sehen. Weiterhin liegt im niedrigeren Frequenzbereich generell für außerordentlich polarisierte Strahlung eine höhere Absorption vor als in der ordentlichen Ausrichtung. Übereinstimmend sind Absorptionslinien unter 2 THz, bei 6 THz sowie 8,5 THz für die außerordentliche Polarisation ebenfalls wie in den gewonnen Messdaten zu finden. Die noch messbare Absorption bei 11 THz in der ordentlichen Polarisationsachse ist in den berechneten Resultaten gut zu sehen. Im niedrigen Frequenzbereich treten jedoch in der Rechnung für die ordentliche Ausrichtung keine signifikanten Absorptionslinien auf, während die gemessenen Ergebnisse ein breites Absorptionsband zeigen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Absorption im THz-Frequenzbereich für den Flüssigkristall 6CHBT im Wesentlichen durch intramolekulare Vibrationen erfolgt, welche gut mit Hilfe der verwendeten Berechnungsmethode bestimmt werden können. Abweichungen zwischen der hier vorgestellten Theorie und den gewonnenen Messergebnissen können auf verschiedene Sachverhalte deuten. Einerseits wird in den Rechnungen der Idealfall mit perfekt ausgerichtetem Molekül angenommen, was in der Realität bei Raumtemperatur nicht gegeben ist, sodass dort eine leichte Überlagerung der Absorption beider Achsen möglich ist. Andererseits werden alle intermolekularen Vibrationen aufgrund des dramatisch ansteigenden Rechenaufwands vernachlässigt, sodass die daraus resultierende Absorption in der Rechnung nicht berücksichtigt werden kann.

Ein weiterer Absorptionsmechanismus, die sogenannte Poley-Absorption [169], welche eine eingeschränkte Oszillation des Dipolmomentes eines Moleküls durch seine Nachbarmoleküle beschreibt, kann ebenfalls im untersuchten Frequenzbereich auftreten [45], sollte allerdings aufgrund des kleineren Dipolmoments von 6CHBT im Vergleich zu den nCBs kleiner ausfallen. Die Addition der beiden genannten Effekte im gewonnenen theoretischen Absorptionsverlauf sollte eine weitere Verbesserung liefern und theoretische sowie gemessene Kurvenverläufe weiter annähern.

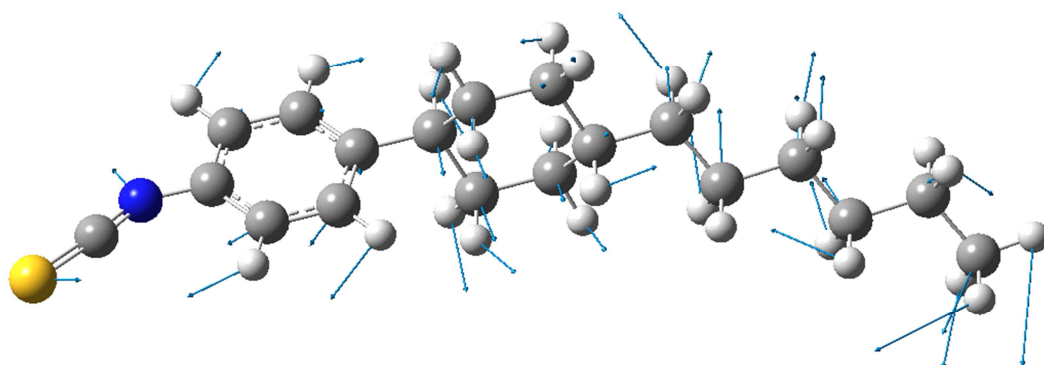


Abbildung 6.5: Anschauliche Darstellung der Schwingungsmode des Flüssigkristalls 6CHBT bei einer Frequenz von 1,87 THz.

Um eine Vorstellung zu erhalten, welche Molekülschwingungen im THz-Frequenzbereich zu finden sind, ist in Abbildung 6.5 das Flüssigkristallmolekül 6CHBT gezeichnet. Die grauen Kugeln zeigen Kohlenstoffatome, die weißen Wasserstoffatome, während der blaue für Stickstoff und der gelbe für Schwefel steht. Die eingetragenen hellblauen Pfeile geben an, in welche Richtung das jeweilige Atom sich bewegt. Die Länge ist ein Maß für die Stärke der Schwingung. Man sieht, dass im Gegensatz zum infraroten Frequenzbereich nicht einzelne Atome lokal schwingen, sondern dass das gesamte Molekül in Bewegung ist. Der aromatische Ring bleibt hierbei relativ starr und bewegt sich als Ganzes in einer Art Drehbewegung entgegengesetzt zum angrenzenden Kohlenstoffring, welcher kein delokalisiertes Elektronensystem besitzt.

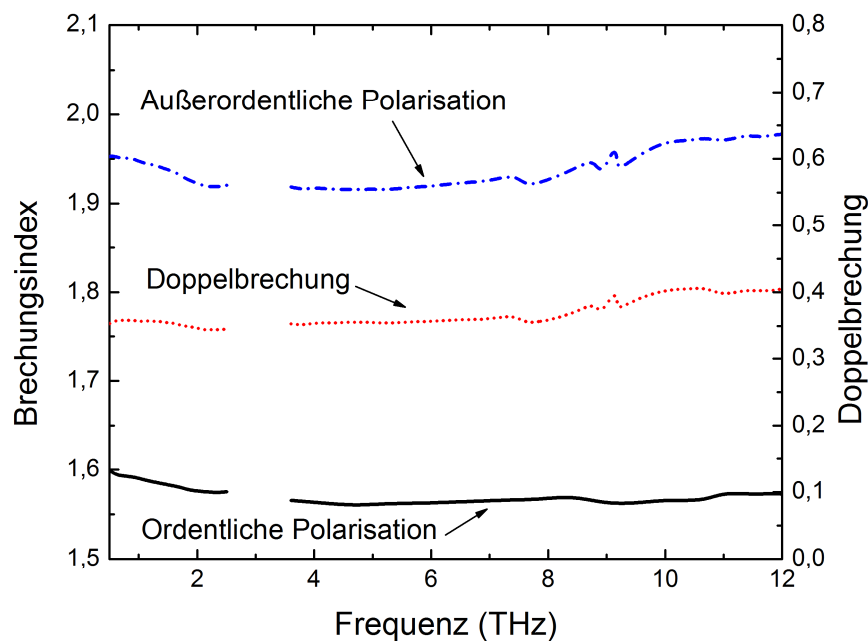


Abbildung 6.6: Brechungsindex für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation des Flüssigkristalls 1825. Der höhere Frequenzbereich ist am Breitband-THz-Spektrometer in Dänemark gemessen worden.

Im Vergleich der nCBs mit den vorgestellten Resultaten an 6CHBT fällt positiv auf, dass der Flüssigkristall mit der Isothiocyanatendgruppe die starken Absorptionslinien nicht im Bereich von 5 THz, sondern bei höheren Frequenzen über 10 THz aufweist. Dies ist ein entscheidender Vorteil für zukünftige Bauteile, vor allem im niedrigeren Frequenzbereich, welche von der kleineren Absorption profitieren. Deshalb stellt sich die Frage, wie das Verhalten der in Kapitel 9.1 näher beschriebenen hochdoppelbrechenden Flüssigkristalle, welche für Bauteile optimiert worden sind, im zugänglichen Frequenzspektrum ist. Aus diesem Grund ist in Abbildung 6.6 der Brechungsindex sowie die resultierende Doppelbrechung für den Flüssigkristall 1825 dargestellt. Man sieht über den gesamten untersuchten Frequenzbereich eine konstant hohe Doppelbrechung, die sogar bei hohen Frequenzen Werte von 0,4 erlangt. Zu beachten ist, dass den Werten in der außerordentlichen Polarisation um 9 THz nur bedingt zu trauen ist, da hier ein starkes Absorptionsband gemessen wurde (siehe dazu Abbildung 6.7 und Kapitel 4.3.3).

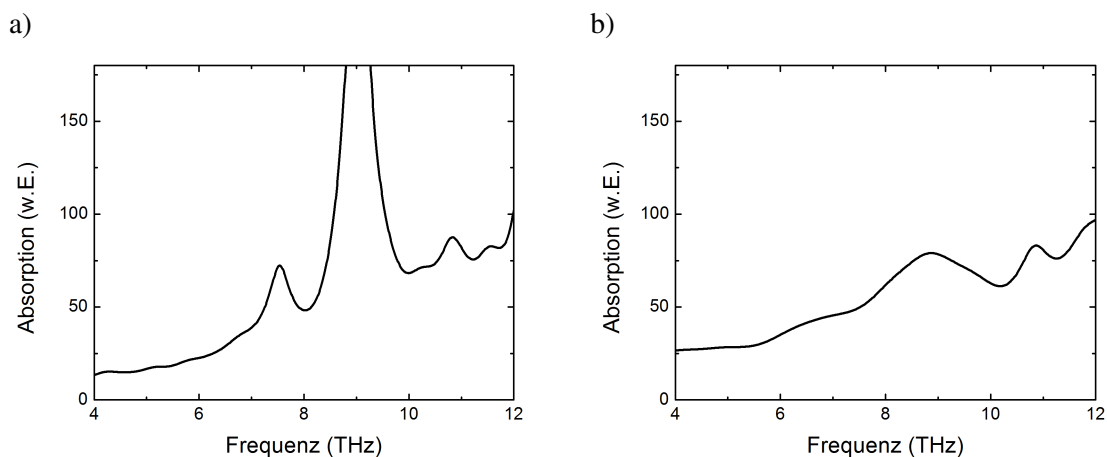


Abbildung 6.7: Absorption des Flüssigkristalls 1825 für a) außerordentliche und b) ordentliche Polarisation bis zu einem Frequenzbereich von 12 THz.

Die Absorption für die jeweilige Polarisationsrichtung ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Wie bereits bei dem Flüssigkristall 6CHBT gezeigt, findet man eine stärkere Absorption in Richtung der außerordentlichen Achse mit einem starken Absorptionsmaximum im Bereich von 9 THz und zwei schwächeren Absorptionslinien bei 7,5 THz und 10,8 THz. Die ordentliche Absorption steigt mit zunehmender Frequenz und zeigt lediglich ein breites Absorptionsband ebenfalls im Bereich von 9 THz, gefolgt von einem kleinen Peak bei 10,8 THz.

Die erhaltenen Messdaten zeigen, dass sich der Flüssigkristall aufgrund seiner relativ gleichbleibenden hohen Doppelbrechung und der Abwesenheit starker Absorptionslinien im niedrigen Frequenzbereich, vor allem bis 7 THz, hervorragend für zukünftige schaltbare Bauelemente eignet, obwohl aufgrund der vielen beteiligten Molekülstrukturen viele verschiedene Schwingungsmoden möglich sind.

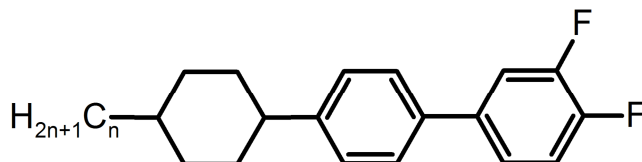


Abbildung 6.8: Struktur der Flüssigkristallmoleküle der Mischung 1855 mit $n=2$, $n=3$ und $n=5$.

Da die Endgruppe entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der untersuchten Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich hat, wird nun in Bezug auf niedrige Absorptionseigenschaften die Flüssigkristallmischung 1855 mit dem Breitbandsystem untersucht. Die beteiligten Molekülstrukturen sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Kernstruktur besteht aus zwei direkt verbundenen aromatischen Ringen und einem Kohlenstoffring, welcher keine delokalisierten Elektronen besitzt. Die Kettenlänge variiert von $n=2$ über $n=3$ bis hin zu $n=5$ und die entscheidende Endgruppe ist im vorliegenden Fall ein Fluoratom. In lateraler Position befindet sich am ersten aromatischen Ring direkt neben der Endgruppe ein weiteres Fluoratom. Die Mischung ist in der nematischen Phase bei Raumtemperatur mit Phasenübergängen bei 15°C und $94,1^{\circ}\text{C}$.

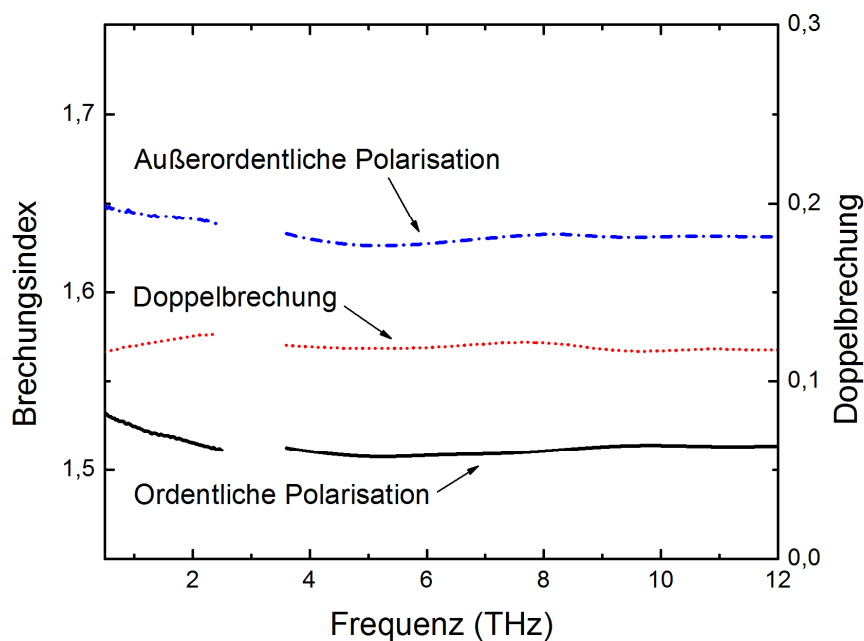


Abbildung 6.9: Brechungsindex für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation des Flüssigkristalls 1855. Der höhere Frequenzbereich ist am Breitband-THz-Spektrometer in Dänemark gemessen worden.

Die Mischung wurde ausgewählt, da bei vorangegangenen Untersuchungen aufgefallen war, dass diese sich durch eine vergleichsweise niedrige Absorption im Frequenzbereich bis 3 THz auszeichnet. Obwohl die Doppelbrechung relativ gering ist (siehe Abbildung 6.9), kann sie deshalb interessant für spezielle Anwendungen werden. Wie bereits bei allen anderen Flüssigkristallen beobachtet werden konnte, sind die Brechungsindizes sowie die Doppelbrechung relativ konstant, auch über den breiten Frequenzbereich bis 12 THz.

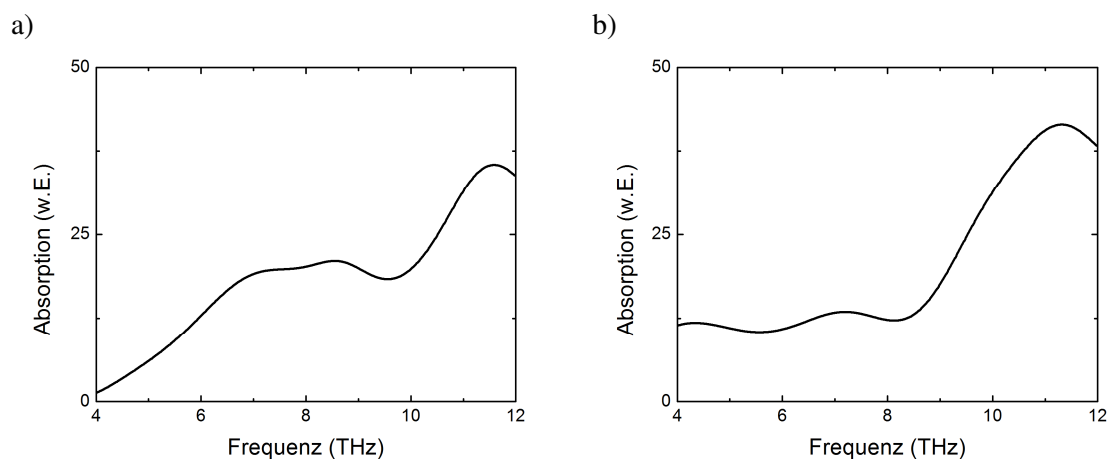


Abbildung 6.10: Absorption des Flüssigkristalls 1855 für a) außerordentliche und b) ordentliche Polarisation bis zu einem Frequenzbereich von 12 THz.

Die Absorptionseigenschaften sind in Abbildung 6.10 zu sehen. Wie man leicht erkennen kann, findet man für die Mischung 1855 keine starken Absorptionslinien im gesamten untersuchten

Frequenzspektrum. Lediglich breite, relativ niedrige Absorptionsbanden sind in beiden Polarisationsachsen zu beobachten. Die höchsten Absorptionswerte befinden sich am Rand des aufgenommenen Frequenzfensters bei ungefähr 12 THz.

Dies zeigt ein weiteres Mal, dass die Endgruppe entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Flüssigkristalle im THz-Frequenzbereich hat. Durch eine geschickte Wahl kann der Flüssigkristall für die spezifischen Anforderungen über einen weiten Frequenzbereich in Bezug auf seine Absorptions- und Brechungsindexeigenschaften angepasst und so breitbandig schaltbare Bauteile realisiert werden. Die meist intramolekularen Wechselwirkungen können neben der geschickten Wahl der Endgruppe vermutlich auch durch lateral angebrachte Atome unterdrückt werden, sodass hier ein weites Feld an zukünftigen Untersuchungsmöglichkeiten gegeben ist.

Zusammenfassend erhält man, dass das neu verwendete Breitband-THz-Zeitbereichsspektrometer im Frequenzbereich fast nahtlos an bisherige Zeitbereichsspektrometer anknüpft. Dadurch wird es möglich, Flüssigkristalle aber auch andere Materialien über einen wesentlich größeren Frequenzbereich zu untersuchen. Viele Absorptionseffekte, welche häufig nur teilweise erfasst worden sind, können nun vollständig dargestellt werden, wie man am Beispiel des Flüssigkristalls 5CB sehen kann [58]. Durch die Möglichkeit, Informationen über einen breiteren Frequenzbereich zu erhalten, wurden in dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssigkristall 6CHBT weitere Absorptionslinien sichtbar. Ein Vergleich mit Berechnungen aufbauend auf der Dichtefunktionaltheorie an einem einzelnen Flüssigkristallmolekül liefert eine gute Übereinstimmung. Unterschiedliche intramolekulare Schwingungen des gesamten Moleküls können dadurch vielen Absorptionslinien zugeordnet werden. Jedoch können nicht alle Beiträge identifiziert werden, was auf zusätzlich wichtige intermolekulare Wechselwirkungen schließen lässt. Die Doppelbrechung des hochdoppelbrechenden Flüssigkristalls 1825 setzt sich in den höheren Frequenzbereich fort und der Flüssigkristall 1855, welcher eine niedrige Absorption im Frequenzbereich bis 3 THz aufweist, zeigt auch bei höheren Frequenzen keine starken Absorptionslinien.

7 Phasenübergänge in Flüssigkristallen

Die bisher in dieser Arbeit untersuchten Flüssigkristalle zeigen im Wesentlichen, neben der kristallinen und der isotropen Phase, die nematische flüssigkristalline Phase. Diese wird deshalb so intensiv untersucht, da sie sich aufgrund ihrer Eigenschaften hervorragend für schaltbare Bauteile und Anwendungen, wie beispielsweise im sichtbaren Spektralbereich in Displays oder im THz-Frequenzbereich als Phasenschieber [105], schaltbarer Filter [84] oder Spiegel [81] eignet. Ein wichtiges zu charakterisierendes Merkmal ist die Bestimmung der Temperatur, bei welcher ein thermotroper Flüssigkristall zwischen zwei verschiedenen Phasen wechselt. Bereits in Kapitel 3.1 ist gezeigt worden, dass mittels der THz-Zeitbereichsspektroskopie der bekannteste und auch auffälligste Phasenübergang von der nematischen in die isotrope Phase bestimmt werden kann. Es existieren jedoch weitaus mehr flüssigkristalline Phasen (siehe Kapitel 2.1), welche sich anhand ihrer Positions- und/oder Richtungsordnung unterscheiden [15].

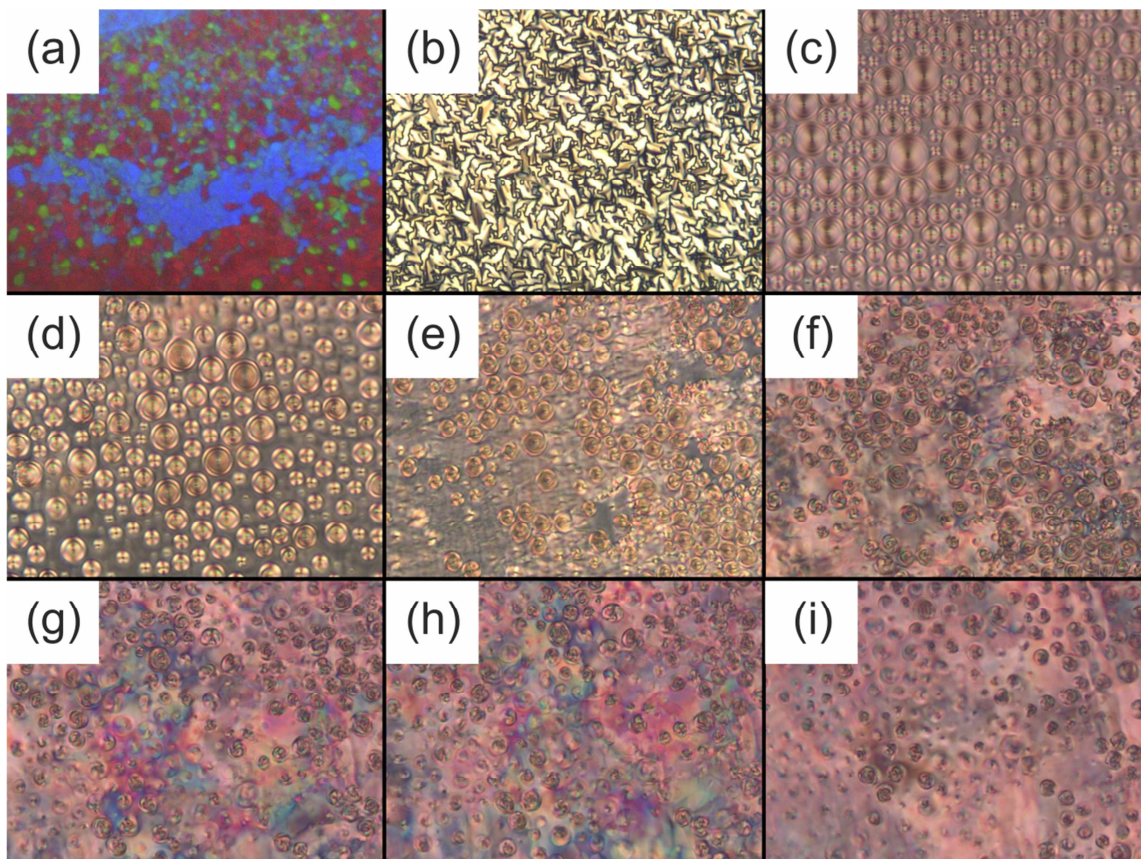


Abbildung 7.1: Texturen der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen des Flüssigkristalls CE8 aufgenommen durch I. Dierking an der Universität in Manchester beginnend bei hohen Temperaturen a) BP (141°C), b) N* (138°C), c) SmA* (120°C), d) SmC* (80°C), e) SmI* (70°C), f) SmF* (65°C), g) SmX1* (62°C), h) SmX2* (50°C), bis zur Raumtemperatur i) kristallin.

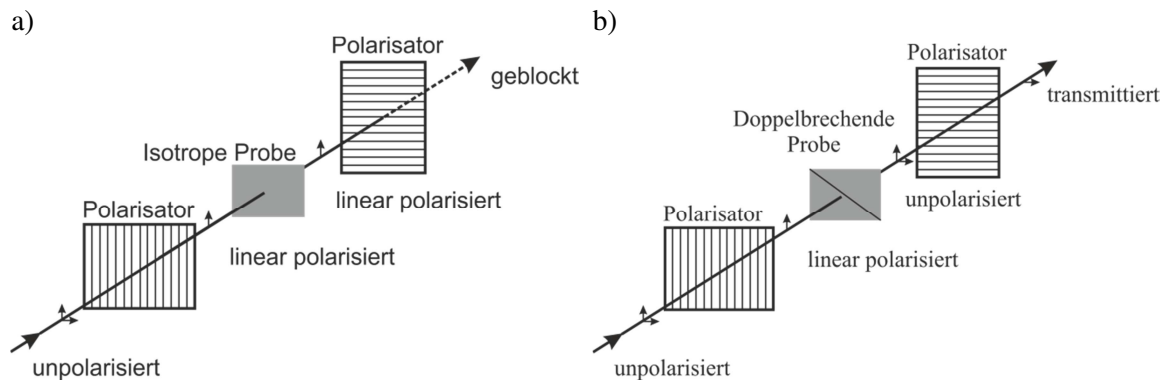


Abbildung 7.2: Schematische Zeichnung eines Polarisationsmikroskops bestehend aus einer Lichtquelle, einem Polarisator, der Probe und einem um 90° zum ersten Polarisator gedrehten zweiten Polarisator. a) Bei einer isotropen Probe wird das Licht durch den zweiten Polarisator geblockt, während b) bei einer doppelbrechenden Probe ein Teil des Lichtes transmittieren kann.

Der in diesem Kapitel untersuchte Flüssigkristall CE8 zeichnet sich dadurch aus, dass er viele verschiedene flüssigkristalline Phasen besitzt, welche anhand der Temperatur eingestellt werden können. Von hohen Temperaturen beginnend zu niedrigen sind dies die isotrope, die blaue, die nematische, die smektische SmA, SmC, SmI und SmF sowie die streng genommen nicht mehr zu den flüssigkristallinen Phasen zählenden weichen Kristallphasen (engl. soft crystal) SmX1 und SmX2 und letztendlich die kristalline Phase [170]. Abbildung 7.1 zeigt die Texturen der verschiedenen Phasen. Diese wurden von I. Dierking an der Universität in Manchester aufgenommen, indem der Flüssigkristall in einem Heizelement unter einem Polarisationsmikroskop betrachtet wird. Eine schematische Darstellung der wesentlichen Elemente des Mikroskops ist in Abbildung 7.2 zu finden. Zu beachten ist hierbei, dass sich vor und nach dem Flüssigkristall ein Polarisator befindet, welche zueinander gekreuzt sind. Dadurch wird die Anordnung sensitiv für doppelbrechende Materialien. Dies bewirkt beispielsweise, dass man ohne Flüssigkristall bzw. in der isotropen Phase ein schwarzes Bild erhält, während in den flüssigkristallinen Phasen je nach Anordnung der Moleküle unterschiedliche Farben und Muster zu erkennen sind, die charakteristisch für die gerade beobachtete Phase sind [15]. Zusätzlich zu den in Kapitel 2.1 vorgestellten Phasen, welche ein kalamitisches Molekül einnehmen kann, besitzt der Flüssigkristall CE8 ein chirales Zentrum, welches zu einer helixartigen Anordnung der Moleküle führt (siehe auch Kapitel 2.2). Dies ist leicht anhand des Kreismusters in den smektischen Phasen beobachtbar (vor allem Abbildung 7.1 c), d)).

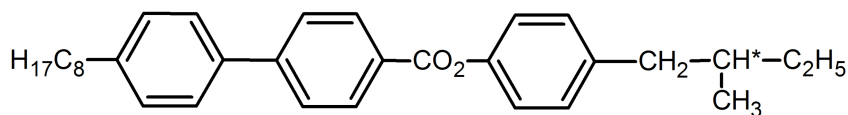


Abbildung 7.3: Struktur des untersuchten Flüssigkristalls CE8 mit seinem durch einen Stern markierten chiralen Zentrum.

Die Struktur des verwendeten Flüssigkristalls CE8 ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Er zeigt die typischen Merkmale eines Flüssigkristalls mit seiner Kernstruktur bestehend aus mehreren aromatischen Gruppen, welche direkt oder über eine CO_2 -Gruppe miteinander verbunden sind, einer Kohlenstoffkette mit 8 Kohlenstoff- und 17 Wasserstoffatomen sowie eine weitere Endgruppe bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen. Diese Verbindungen sind so

angeordnet, dass sich innerhalb der Gruppe ein chirales Zentrum bildet, welches durch einen Stern markiert ist.

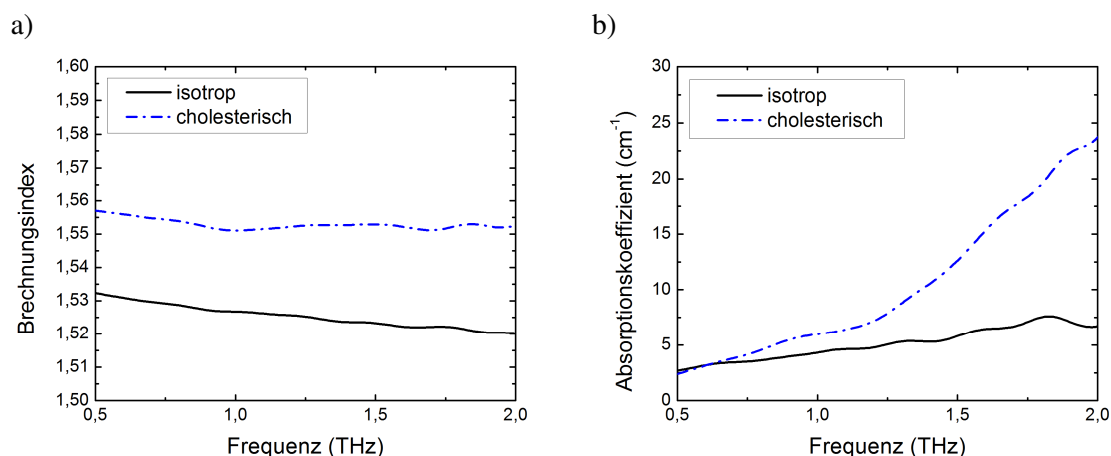


Abbildung 7.4: a) Brechungsindex und b) Absorptionskoeffizient des Flüssigkristalls CE8 in der isotropen Phase und exemplarisch in der nematischen Phase.

Der Brechungsindex sowie der Absorptionskoeffizient des Flüssigkristalls im THz-Frequenzbereich von 0,5 THz bis 2 THz ist in Abbildung 7.4 für die isotrope sowie exemplarisch für die cholesterische Phase gezeigt. Aufgrund der Chiralität des Flüssigkristalls wurden keine Messungen mit angelegter Spannung durchgeführt, da die Polarisation des THz-Feldes nicht ausschließlich entlang der Achsen verlaufen kann. Der erhaltene Brechungsindex und Absorptionskoeffizient in der cholesterischen Phase spiegelt dementsprechend eine Mischung aus ordentlichen und außerordentlichen Werten wieder. Man kann deutliche Unterschiede zwischen beiden Phasen erkennen. Der Brechungsindex ist um ca. 0,025 zu höheren Werten verschoben, zeigt aber ansonsten keine weiteren Auffälligkeiten. Auch der Absorptionskoeffizient zeigt eine Änderung zwischen beiden Phasen. Während die Absorption in der isotropen Phase mit Werten unter 8 cm^{-1} relativ gering und nur leicht mit höheren Frequenzen steigt, ist in der cholesterischen Phase ein starker Anstieg der Absorption bis über 20 cm^{-1} bei höheren Frequenzen zu sehen. Dieser Effekt kann auf eine Veränderung der intermolekularen Wechselwirkungen von der isotropen Phase in die cholesterische Phase zurückgeführt werden. Beim Übergang in die weiteren Phasen, sind keine wesentlichen Veränderungen im Vergleich zur cholesterischen Phase in der Absorption beobachtbar.

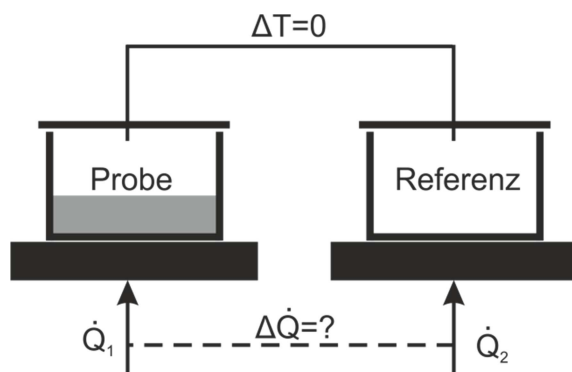


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie.

Als Standardmethode zur Untersuchung von Phasenübergängen hat sich die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: differential scanning calorimetry) entwickelt. Hierbei werden heutzutage hauptsächlich zwei unterschiedliche Methoden verwendet: die dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie und die dynamische Leistungsdifferenzkalorimetrie. Technische Details sind in weiterführender Literatur zu finden [171]. Hier soll nur exemplarisch auf letztere Methode eingegangen werden, welche in Abbildung 7.5 schematisch dargestellt ist. Benötigt werden hierfür zwei baugleiche Probengefäße, Tiegel genannt, und identische Heizplatten. In einen Tiegel wird die zu untersuchende Probe (ca. 10 mg) gelegt, während der zweite meist leer bleibt und als Referenz dient. Die Tiegel sind thermisch voneinander isoliert und die Temperaturen in beiden werden kontinuierlich erhöht, aber derart, dass beide Tiegel immer die gleiche Temperatur besitzen ($\Delta T = 0$ K). Verhalten sich Probe und Referenz gleich, so ist der hinzuzufügende Wärmestrom für beide Heizplatten identisch. Findet jedoch in der Probe beispielsweise ein Phasenübergang statt, so wird die Wärmezufuhr für den Phasenübergang benötigt, während die Temperatur konstant bleibt. Um die gleiche Temperatur in beiden Tiegeln zu gewährleisten muss die Wärmezufuhr deshalb individuell angepasst werden. Die sich ergebende unterschiedliche Wärmezufuhr für beide Tiegel wird detektiert. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird mehr Wärme für die Probenkammer benötigt, dann spricht man von einem endothermen Prozess, während eine stärkere Wärmezufuhr in die Referenzkammer als exotherm bezeichnet wird. In der Darstellung der Wärmeänderung über der Temperatur gibt ein kleiner Pfeil mit der Aufschrift „endo“ typischerweise die Richtung des endothermen Prozesses an, wie im folgenden Diagramm zu sehen ist.

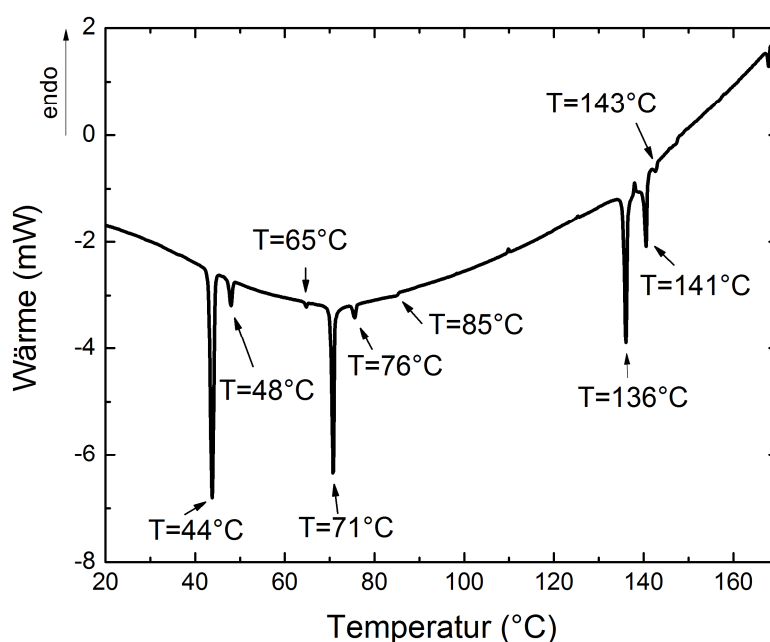


Abbildung 7.6: DSC-Messung der Universität Manchester an dem Flüssigkristall CE8. Die Abbildung zeigt wie im folgenden THz-Experiment die Werte beim Abkühlen der Probe von der isotropen Phase bis hin zur kristallinen Phase. Die endotherme Richtung (stärkerer Wärmestrom fließt in Richtung der Probe) wird durch den Pfeil sowie die Bezeichnung „endo“ angegeben. Die Werte der einzelnen Phasenübergänge sind angegeben und werden als Vergleich bei den THz-Messungen herangezogen.

Abbildung 7.6 zeigt die aufgenommene DSC-Kurve beim Abkühlen der Probe aus der isotropen Phase. Die Abkühlrate für die aufgenommene Messkurve entspricht 5 Kmin^{-1} . Die einzelnen Phasenübergänge sind bis auf den Phasenübergang von SmA^* nach SmC^* bei 85°C durch Peaks erkennbar und werden als Phasenübergänge 1. Ordnung bezeichnet. Dieser Spezialfall bei 85°C ist hingegen ein Phasenübergang 2. Ordnung und zeigt sich durch einen Wendepunkt in der erhaltenen DSC-Kurve (siehe Abbildung 7.7). Zur Bestimmung wird der untersuchte Bereich um den Phasenübergang 2. Ordnung mit drei linearen Funktionen angenähert. Anhand der Schnittpunkte werden die Anfangs- (T_S) und Endtemperaturen (T_E) des Phasenübergangsbereichs bestimmt. Der gemittelte Wert (T_P) wird anschließend als Phasenübergangstemperatur festgelegt.

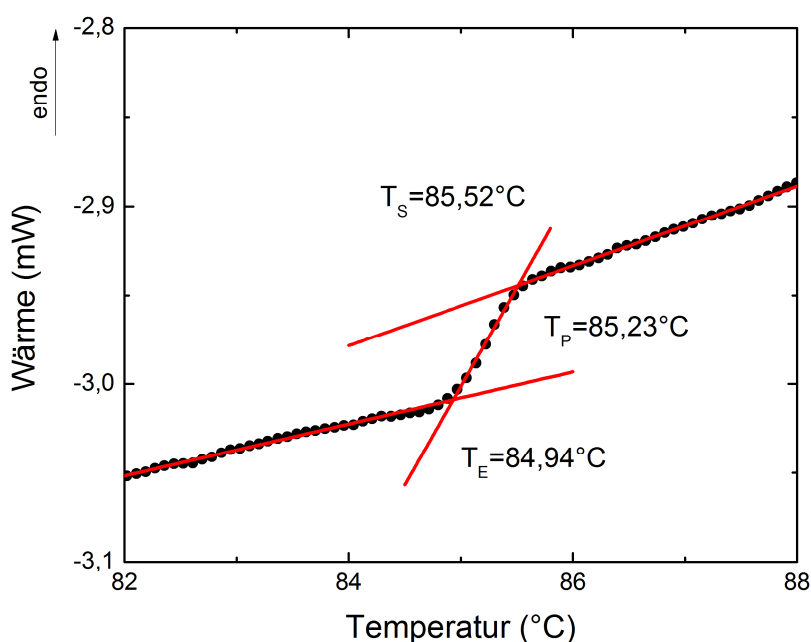


Abbildung 7.7: DSC-Messung des Phasenübergangs zweiter Ordnung von der SmA* in die SmC* Phase. T_S und T_E bezeichnen den Start und das Ende des Phasenübergangsbereichs und T_P den gemittelten Wert, welcher als Phasenübergangstemperatur angenommen wird.

Als Phasenübergangstemperatur wird das Peakminimum bei den Phasenübergängen erster Ordnung bzw. der ermittelte Wendepunkt beim Phasenübergang zweiter Ordnung angenommen. Verknüpft man die gewonnen Phasenübergangstemperaturen mit den Bildern des Polarisationsmikroskops, so erhält man die in Tabelle 7.1 getroffene Zuordnung.

Tabelle 7.1: Zuordnung der Phasenübergänge zu den erhaltenen Temperaturen aus der DSC-Messung der Universität Manchester an dem Flüssigkristall CE8.

Phasenübergang	Temperatur DSC [°C]
Iso – BP	143
BP – N*	141
N* – SmA*	136
SmA* – SmC*	85
SmC* – SmI*	76
SmI* – SmF*	71
SmF* – SmX1	65
SmX1 – SmX2	48
SmX2 – Krist	44

Mit Hilfe eines Standard THz-Zeitbereichsspektrometers, wie in Kapitel 4.1.1 vorgestellt und mit der in Kapitel 4.4.4 gezeigten Temperatursteuerung wurde der Flüssigkristall CE8 ebenfalls temperaturabhängig untersucht. Hierbei wurde analog zu den DSC-Messungen der Flüssigkristall zunächst in die isotrope Phase aufgeheizt und dann mit einer Kühlrate von ca.

$0,2 \text{ Kmin}^{-1}$ bis auf Raumtemperatur und damit in die kristalline Phase abgekühlt. Der gewonnene Brechungsindex bei einer Frequenz von 1 THz in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 7.8 zu sehen. Der Anschaulichkeit halber sind die mittels DSC-Messung erhaltenen Phasenübergangstemperaturen durch senkrechte graue Linien dargestellt und die verschiedenen Phasen aus den optischen Untersuchungen gekennzeichnet.

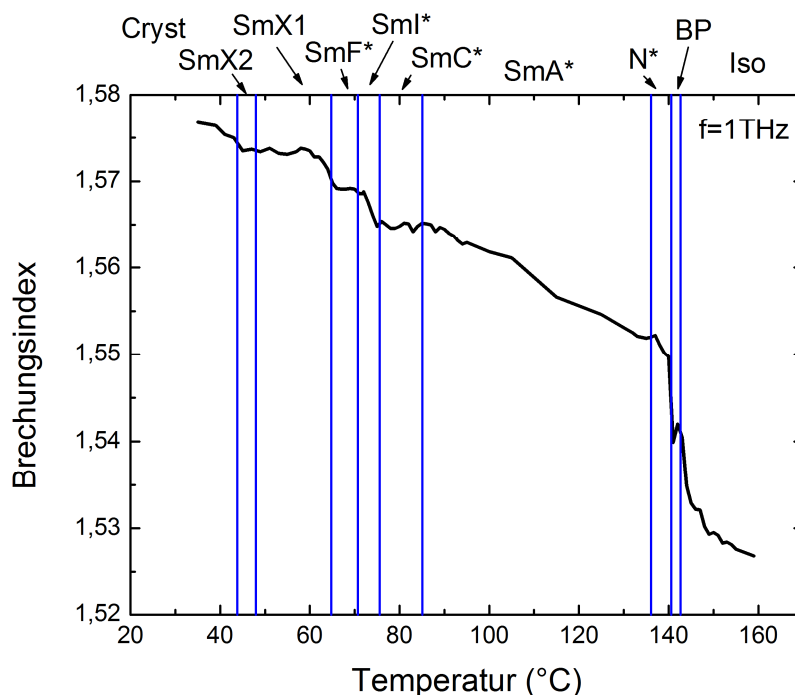


Abbildung 7.8: Brechungsindex des Flüssigkristalls CE8 bei einer Frequenz von 1 THz in Abhängigkeit der Temperatur beim Abkühlen aus der isotropen Phase bis zur kristallinen Phase. Blaue senkrechte Linien zeigen die Phasenübergangstemperaturen zwischen den verschiedenen durchlaufenen Phasen an.

In der isotropen Phase ergibt sich ein Brechungsindex für den Flüssigkristall CE8 von 1,527 bei einer Temperatur von 59°C. Beim Übergang in die blaue und cholesterische flüssigkristalline Phase ist ein starker Anstieg im Brechungsindex erkennbar. Eine Unterscheidung der beiden Phasen ist jedoch nicht möglich, was anhand der kleinen Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Phasen liegen kann. Aufgrund der Temperaturzelle ist ein leichter Temperaturgradient innerhalb des Flüssigkristalls zu erwarten, welcher aufgrund der Öffnung, durch welche die THz-Strahlung hindurch tritt, nicht zu vermeiden ist. Der Übergang in die SmA* Phase zeigt nur eine sehr kleine Änderung des Brechungsindex, während der Phasenübergang zweiter Ordnung in die SmC* Phase weiter unten gesondert betrachtet wird. Weiteres Abkühlen in die hexatisch smektischen Phasen äußert sich durch einen weiteren Anstieg im Brechungsindex. Beim Übergang SmI* nach SmF* lässt sich, wenn überhaupt, nur ein sehr kleiner Unterschied im Brechungsindex feststellen. In die dreidimensional geordneten weichen Kristallphasen ist wiederum ein stärkerer Anstieg zu erkennen. Der Übergang SmX1 – SmX2 ist nicht zu erkennen, was sich auch im Optischen als schwierig herausstellt (siehe Abbildung 7.1 g) und h)). Ebenfalls der Wechsel in die kristalline Struktur führt zu einem stärkeren Anstieg des Brechungsindex.

Anhand der gewonnenen Daten lassen sich folgende Schlussfolgerungen für die gewonnenen Brechungsindexinformationen im THz-Frequenzbereich ziehen. Der Brechungsindex scheint vergleichsweise stärker sensitiv auf ein strukturelles Umordnen der Flüssigkristallmoleküle zu sein. Der Phasenübergang von der isotropen Phase in die cholesterische Phase zeichnet sich durch eine Änderung von vollständiger Unordnung in eine Orientierungsordnung aus. Dem Übergang von der cholesterischen in die SmA^* Phase liegt eine Änderung von einer reinen Orientierungsordnung in eine 1D-Positionsordnung zugrunde, während der Übergang von der SmC^* Phase in die hexatische SmI^* Phase ein Wechsel von einer 1D- in eine 2D-Positionsordnung beinhaltet. Der nächste gut erkennbare Anstieg des Brechungsindex ist von der hexatischen SmF^* Phase in die weiche kristalline Phase SmX1 und zeigt dementsprechend eine Änderung von einer 2D- in eine 3D-Positionsordnung. Die Phasenübergänge innerhalb einer Gruppe ($\text{SmI}^* - \text{SmF}^*$ und $\text{SmX1} - \text{SmX2}$) sind kaum bis nicht erkennbar, da hier verhältnismäßig äußerst geringe Änderungen der Struktur erfolgen, was eine Detektion als schwierig erscheinen lässt.

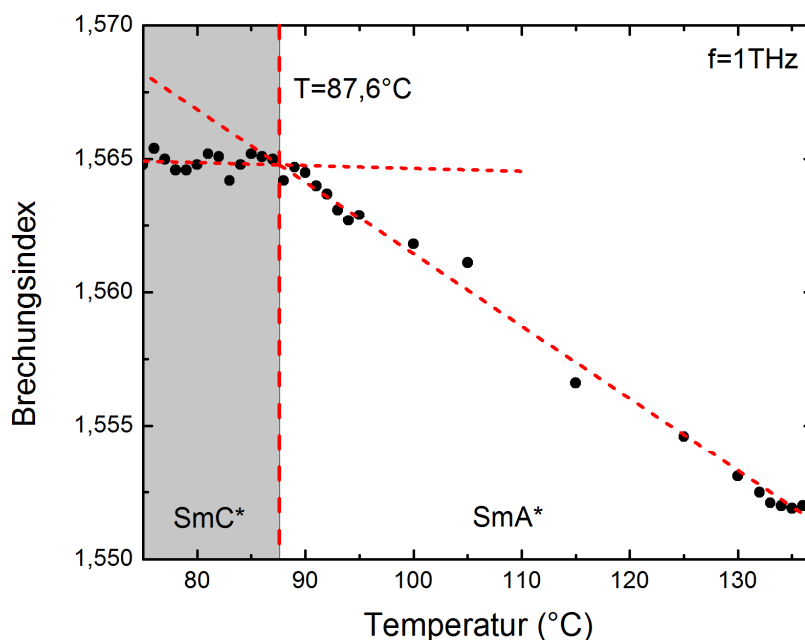


Abbildung 7.9: Detaillierte Betrachtung des mittleren Brechungsindex beim Phasenübergang von SmA^* nach SmC^* . Lineare Funktionen werden jeweils im Bereich ohne Phasenübergang angenommen. Der Schnittpunkt liefert eine Phasenübergangstemperatur von $87,6^\circ\text{C}$.

Wie bereits erwähnt, nimmt der Phasenübergang von SmA^* nach SmC^* eine gesonderte Rolle ein, da es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Aus diesem Grund ist der Bereich der beiden smektischen Phasen gesondert vergrößert in Abbildung 7.9 gezeigt. Man sieht zwei Bereiche, in denen der temperaturabhängige Brechungsindex getrennt voneinander jeweils durch eine Gerade approximiert werden kann. Diese beiden linearen Fitfunktionen zeigen unterschiedliche Steigungen und schneiden sich bei einer Temperatur von $87,6^\circ\text{C}$, welche der Phasenübergangstemperatur zugeordnet werden kann. Damit ergibt sich eine

Abweichung von weniger als 3°C zu der ermittelten Phasenübergangstemperatur der DSC-Messung von 85,23°C. Die Abweichung kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass die Temperaturmessung im Fall der THz-Messdaten nicht innerhalb der Flüssigkristallzelle durchgeführt worden ist, sondern direkt daran angrenzend in der Heizzelle. Dort liegt tendenziell eine leicht höhere Temperatur vor, da der Temperatursensor vollständig vom aufgeheizten Kupferblock umgeben ist.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die THz-Spektroskopie eine weitere Möglichkeit darstellt, Phasenübergänge in Flüssigkristallen zu detektieren. Strukturelles Umordnen der Flüssigkristallmoleküle lässt sich gut durch einen Anstieg im Brechungsindex identifizieren, während innerhalb der einzelnen Gruppen aufgrund der kleinen Effekte kaum bis kein Übergang erkennbar ist. Zu erwähnen bleibt der Übergang SmA* zum SmC*, welcher auch im THz-Frequenzbereich durch seine Änderung der Steigung des temperaturabhängigen Brechungsindex aus den anderen Ergebnissen herausfällt, da es sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung handelt.

8 Der durch THz-Strahlung induzierte Kerr-Effekt in Flüssigkristallen

Die Entwicklung leistungsstarker Laser hat es ermöglicht, dass nichtlineare Effekte in den verschiedensten Materialien untersucht werden können. Auch Flüssigkristalle zeigen aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und optischen Eigenschaften interessante nichtlineare Phänomene [172]. Diese erstrecken sich sowohl in den flüssigkristallinen Phasen, als auch in der isotropen Phase über mehrere Zeitskalen und gehören zu den größten bisher festgestellten Nichtlinearitäten [173]. Aufgrund ihrer doppelbrechenden Eigenschaft und des flüssigen Verhaltens ist es möglich, nicht nur elektrisch oder magnetisch Schaltvorgänge zu initiieren, sondern man kann auch durch eine optische Anregung eine Umorientierung der Moleküle bewirken [174]. Eine Änderung der optischen Eigenschaften, hier im Speziellen des Brechungsindex, verursacht durch ein optisches elektrisches Feld, bezeichnet man im Allgemeinen als den elektrooptischen Kerr-Effekt. Eine Quantifizierung dieser Größe wird über den nichtlinearen Brechungsindex n_2 beschrieben

$$\Delta n = n_2 \cdot I \quad (8.1)$$

mit der Intensität I des optischen Feldes. Auf relativ langsamen Zeitskalen (Millisekunden), in denen kollektive Umorientierungen der Moleküle, also eine Direktoränderung erfolgt, können Werte über $1 \text{ cm}^2/\text{W}$ erlangt werden, während die elektronischen Nichtlinearitäten einzelner Moleküle im Bereich von $n_2 \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ zu finden sind [175].

Im THz-Frequenzbereich standen bisher keine THz-Zeitbereichsspektrometer zur Verfügung, welche starke elektrische Felder bereitstellten, um die Nichtlinearitäten von Flüssigkristallen zu untersuchen. Das in Kapitel 4.1.3 vorgestellte System bietet mittlerweile die Möglichkeit, entsprechend starke THz-Felder in einem LiNbO_3 -Kristall zu generieren und wird deshalb verwendet, um eine Doppelbrechung im Flüssigkristall zu induzieren. Diese gezielte Brechungsindexänderung bewirkt eine Drehung der Polarisierung eines 800 nm fs-Pulses, welche zeitaufgelöst detektiert werden kann. Anhand der Messdaten wird ermittelt, wie stark der daraus resultierende nichtlineare Brechungsindex n_2 ist. Ein Vergleich mit bereits durchgeführten Messungen an Flüssigkeiten [138] und Gläsern [139] wird ebenfalls durchgeführt.

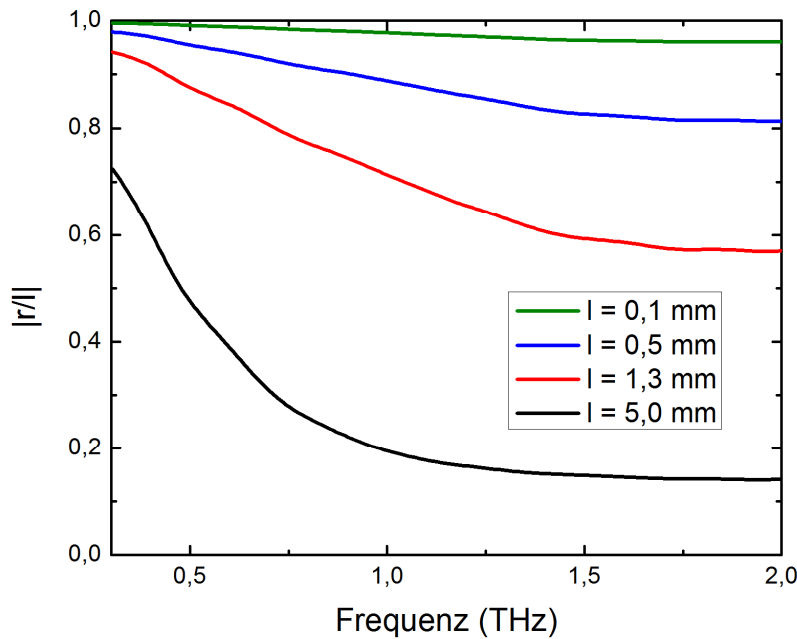


Abbildung 8.1: Berechnetes Verhältnis der Kohärenzlänge zur Flüssigkristalldicke für den Flüssigkristall 6CHBT in der isotropen Phase.

Um aussagekräftige Resultate zu gewährleisten, ist es notwendig, dass der induzierende THz-Puls und der zur Detektion genutzte optische Puls bei einer Wellenlänge von 800 nm beim Durchlaufen der Flüssigkristallschicht möglichst kohärent zueinander verlaufen. Entscheidend hierfür ist vor allem die Brechungsindexdifferenz des Flüssigkristalls zwischen beiden Wellenlängen. Ein Maß liefert der Betrag der komplexen frequenzabhängigen Kohärenzlänge $r(f)$, der angibt, über welche effektive Länge sich beide Pulse mit der gleichen Geschwindigkeit im Flüssigkristall ausbreiten [176]:

$$r(f) = \frac{e^{i\Delta k_+(\omega_0, f)l} - 1}{i\Delta k_+(\omega_0, f)} \quad (8.2)$$

mit der komplexen Phasendifferenz zwischen THz- und optischem Puls:

$$\Delta k_+(\omega_0, f) \approx 2\pi f \frac{[n(f) - n_g(\omega_0)]}{c_0} + i \frac{\alpha(f)}{2}. \quad (8.3)$$

Die Größen $n(f)$ und $\alpha(f)$ bezeichnen den frequenzabhängigen Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten im vorliegenden Fall im THz-Frequenzbereich f . Diese sind für den verwendeten Flüssigkristall 6CHBT in der isotropen Phase bei einer Temperatur von 52°C in Abbildung 8.2 gezeigt. n_g ist der Gruppenbrechungsindex des optischen Pulses bei der Wellenlänge von 800 nm und l ist die Dicke der Flüssigkristallschicht. Der Brechungsindex im Optischen wird in der isotropen Phase mit 1,56 angenommen, während in der nematischen $n_o=1,52$ und $n_e=1,68$ verwendet wird [177]. Für verschiedene Dicken der Flüssigkristallschicht ist das Verhältnis der Kohärenzlänge zur Schichtdicke in der isotropen Phase in Abbildung 8.1 dargestellt. Liegt das Verhältnis in der Nähe oder bei 1, so kann der Effekt der Phasendifferenz

vernachlässigt werden. Je weiter man sich jedoch einem Verhältnis von 0 nähert, desto weiter driften die beiden Pulse in der Flüssigkristallschicht auseinander und man detektiert im späteren Kerr-Experiment ein verschwommenes Signal, da die höheren Frequenzkomponenten nicht mehr wiedergegeben werden können. Vergleichbar ist dieses Verhalten mit einer Begrenzung der Bandbreite einer elektrooptischen Detektion von THz-Strahlung [178]. Aufgrund der recht kleinen Unterschiede der Brechungsindizes für THz-Wellenlängen und Licht bei einer Wellenlänge von 800 nm und aufgrund keiner starken Absorptionsmaxima des verwendeten Flüssigkristalls im untersuchten Frequenzbereich, können vergleichsweise dicke Flüssigkristallschichten verwendet werden. Dies ist von Vorteil, da eine längere Interaktionslänge kumulativ wirkt und somit der Kerr-Effekt leichter detektiert werden kann. Die nachfolgend gezeigten Messdaten basieren deshalb auf einer Flüssigkristallschichtdicke von 1,3 mm, welche sowohl eine gute Detektion, als auch ein annehmbares Verhältnis der Kohärenzlänge zur Flüssigkristalldicke ermöglicht.

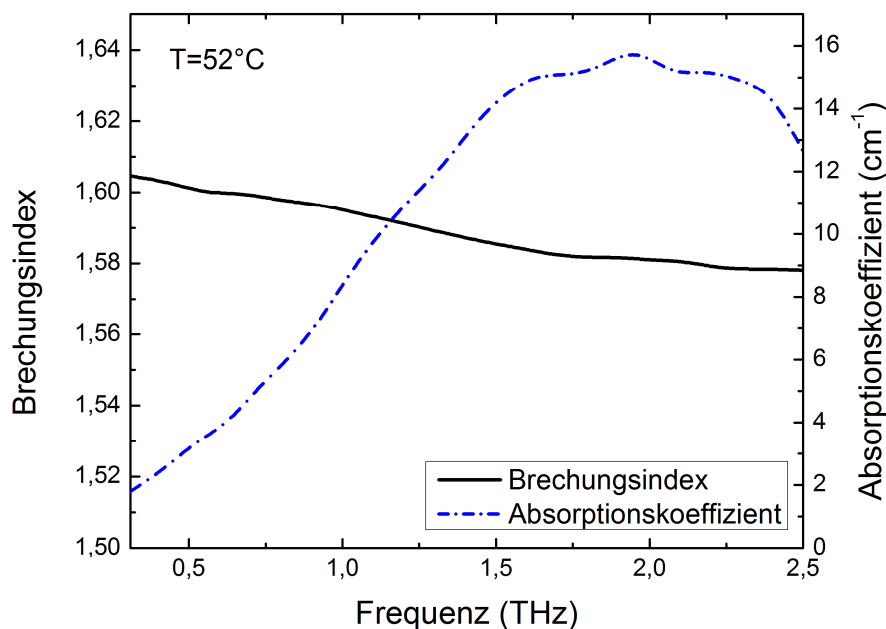


Abbildung 8.2: Brechungsindex sowie Absorptionskoeffizient des Flüssigkristalls 6CHBT in der isotropen Phase bei einer Temperatur von 52°C.

Um später aussagekräftige Werte für den nichtlinearen Brechungsindex zu erhalten, ist es wichtig, das THz-Feld innerhalb der Flüssigkristallschicht zu kennen. Der gemessene Wert von 85 kV/cm gibt die elektrische Feldstärke des THz-Pulses in Luft wieder. Dieser Wert ist sicherlich größer als in der Flüssigkristallschicht, da beispielsweise durch die notwendigen Küvettengläser ein Teil der Strahlung absorbiert bzw. an den Grenzschichten reflektiert wird. Mit Hilfe der Formel (4.15) sowie der Fresnelschen Formeln (4.16) und (4.17) wird die tatsächliche Feldstärke berechnet. Hierzu wird aus den frequenzabhängigen Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten der Gläser für Fused Silica aus Abbildung 4.19 und des

Flüssigkristalls 6CHBT aus Abbildung 8.2 der mit dem in Kapitel 4.1.3 gezeigten Frequenzspektrum gewichtete Mittelwert im Frequenzbereich von 0,3 THz bis 2 THz ermittelt:

$$\bar{x} = \frac{\sum_f x(f)A(f)}{\sum_f A(f)}. \quad (8.4)$$

Summiert wird hierbei über die diskrete Frequenzachse. $A(f)$ gibt das Frequenzspektrum im verwendeten Aufbau wieder und $x(f)$ steht jeweils für Brechungsindex oder Absorptionskoeffizient, während \bar{x} den jeweiligen gewichteten Mittelwert darstellt. Diese Werte und zusätzlich die charakteristische Eindringtiefe ($L = 1/\bar{\alpha}$) sind in Tabelle 8.1 zu finden.

Tabelle 8.1: Für die Bestimmung der elektrischen Feldstärke innerhalb der Flüssigkristallschicht verwendete gewichtete Mittelwerte der frequenzabhängigen Absorptions- und Brechungsindexdaten. Zusätzlich für den Flüssigkristall 6CHBT die charakteristische Eindringtiefe.

Material	\bar{n}	$\bar{\alpha} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	L (mm)
Fused Silica	1,97	3,81	
6CHBT	1,59	9,73	1,03

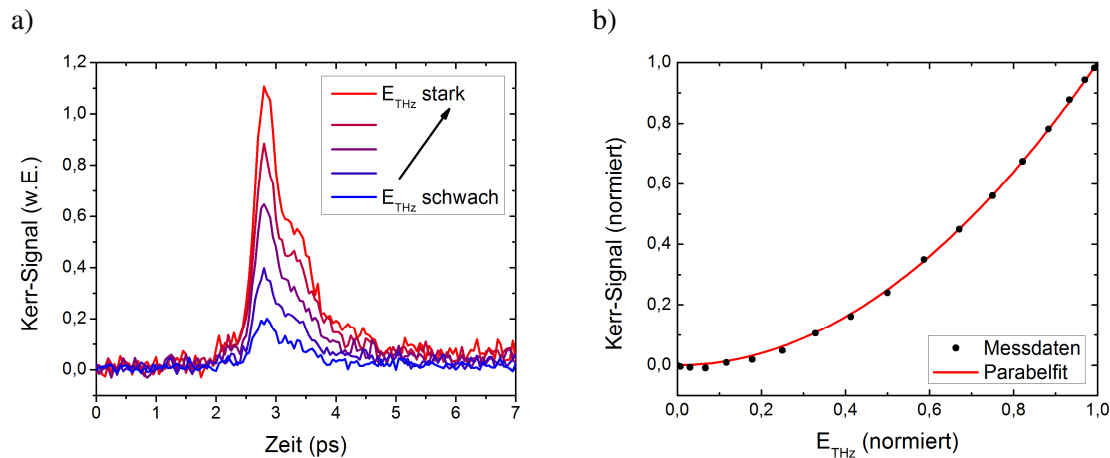


Abbildung 8.3: a) Kerr-Signal für verschieden starke THz-Anregungen. b) Maximum des Kerr-Signals aufgetragen gegenüber der Amplitude des THz-Feldes zeigt quadratischen Zusammenhang.

Die mit dem in Kapitel 4.1.3 vorgestellten Messaufbau gewonnenen zeitabhängigen Messdaten für unterschiedlich starke elektrische THz-Felder in der isotropen Phase bei einer Temperatur von 52°C sind in Abbildung 8.3 a) dargestellt. Man sieht sehr gut, dass mit steigender THz-Feldamplitude das gemessene Kerr-Signal ansteigt. Um den Zusammenhang deutlicher aufzuzeigen, wird in b) das gewonnene Kerr-Signal-Maximum über der normierten elektrischen Feldstärke des THz-Pulses aufgetragen. Wie für einen Kerr-Effekt erwartet, steigt das Signal mit der elektrischen Feldstärke quadratisch an und kann sehr gut durch eine Parabel beschrieben werden.

In dem verwendeten Kerr-Effekt-Aufbau ist die Polarisation des optischen Detektionspulses um 45° zur Polarisation des THz-Feldes eingestellt. Der THz-Puls induziert eine Phasendifferenz $\Delta\phi$ im optischen Puls zwischen den beiden Polarisationskomponenten parallel und senkrecht zur

Polarisation des elektrischen THz-Feldes, welche analog zu einer Wellenplatte proportional zur induzierten Doppelbrechung Δn ist:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda} \Delta n. \quad (8.5)$$

Hierbei bezeichnet l die Dicke der Flüssigkristallschicht und λ die Zentralwellenlänge des optischen Pulses. Die Phasenschiebung wird anhand der Spannungsdifferenz $\Delta V = V_2 - V_1$, welche als proportional zur ankommenden Intensität angenommen wird, an den beiden Photodioden (Index 1 und 2) ermittelt [138]:

$$\frac{\Delta V}{V_1 + V_2} = \sin(\Delta\varphi). \quad (8.6)$$

Insgesamt erhält man somit eine Brechungsindexdifferenz von:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi l} \operatorname{asin}\left(\frac{\Delta V}{V_1 + V_2}\right). \quad (8.7)$$

Die Intensität der verwendeten THz-Strahlung lässt sich aus der elektrischen Feldstärke ermitteln:

$$I = \varepsilon_0 c_0 n |\vec{E}|^2. \quad (8.8)$$

Dabei ist ε_0 die elektrische Feldkonstante und c_0 die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum.

Mit den aus der Messung gewonnenen Daten $\Delta V/(V_1 + V_2) = 1,42 \cdot 10^{-3}$, einer Wellenlänge von 800 nm und einer Küvettendicke von $l=1,3$ mm erhält man für den Flüssigkristall 6CHBT eine induzierte Doppelbrechung von $\Delta n = 7,99 \cdot 10^{-6}$ in der isotropen Phase. Die über die Flüssigkristallschicht gemittelte Intensität beträgt nach Formel (8.8) $I = 2,64 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$, wodurch sich ein nichtlinearer Brechungsindex $n_2 = 3,03 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ anhand von Gleichung (8.1) ergibt. Die Berechnung der nichtlinearen elektrischen Suszeptibilität, welche anhand einer Taylor Entwicklung der Polarisation nach dem elektrischen Feld definiert ist:

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots), \quad (8.9)$$

liefert nach [139], [179]:

$$\chi^{(3)} = \frac{4}{3} \varepsilon_0 c_0 n^2 n_2 \quad (8.10)$$

einen Wert von $\chi^{(3)} = 2,71 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

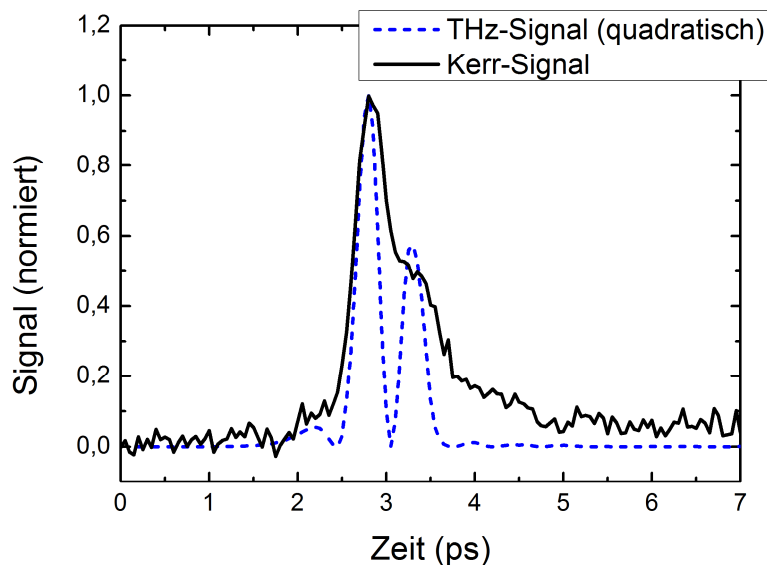


Abbildung 8.4: Normiertes Kerr-Signal bei maximaler THz-Feldstärke im Vergleich zu dem mit einem ZnTe-Kristall aufgenommenen THz-Puls. Der THz-Puls ist quadriert und ebenfalls normiert dargestellt, um den Zusammenhang besser zu erkennen.

Die kohärente Detektionsweise erlaubt es nicht nur den nichtlinearen Brechungsindex zu bestimmen, sondern liefert zusätzlich zeitabhängige Informationen. Zur besseren Deutung ist deshalb in Abbildung 8.4 das gemessene Kerr-Signal bei maximaler elektrischer THz-Feldstärke zusammen mit dem quadrierten und durch Verwendung eines ZnTe-Kristalls detektierten THz-Puls dargestellt. Analog zu den Beobachtungen von Hoffmann et al an Flüssigkeiten [138] folgt auch hier der Kerr-Effekt dem Quadrat des elektrischen Feldes und nicht der Einhüllenden. Zusätzlich ist eine leichte Verbreiterung des gemessenen Kerr-Signals im Vergleich zum detektierten THz-Puls zu erkennen, welche im Fall untersuchter Gläser durch Zalkovskij et al [139] aufgrund der Festkörpereigenschaften auf Laufzeitunterschiede zurückgeführt wird, hier aber einer zusätzlichen Betrachtung unterzogen werden muss. Neben dem starken Signal bei zeitlichem Überlapp zwischen optischem und THz-Puls sind zwei weitere Effekte sichtbar. Zunächst folgt ein schnelles Abklingen, welches bis zu der gemessenen Zeit von 5 ps, also ca. 2 ps nach dem Kerr-Signalmaximum, abgeschlossen ist, während eine langsame Komponente bis zum Ende des gemessenen Zeitfensters erhalten bleibt.

Beiträge zum Kerr-Signal in Flüssigkeiten können typischerweise aufgrund ihres zeitlichen Abklingverhaltens identifiziert werden [180]. Häufig überlagern sich die einzelnen Effekte jedoch, sodass Erweiterungen des Messaufbaus unter Berücksichtigung unterschiedlicher Polarisierungen notwendig sein können [181]. Der schnellste Beitrag ist der pure elektronische Anteil, welcher instantan mit dem eintreffenden Anregungspuls eintritt und ebenso schnell wieder verschwunden ist. Anschließend folgen meist mit einer kleinen Verzögerung im fs-Bereich molekulare Anteile [182], [183], welche sich weiter unterteilen lassen. An dem Flüssigkristall 5CB wurde im optischen Frequenzbereich mit Pulsen einer Länge von 200 fs in einer erweiterten Kerr-Effekt-Messung, welche durch einen weiteren Anregungspuls ein

vorübergehendes Gitter erzeugt, neben der elektronischen Antwort ein als ultraschnell bezeichnetes Abklingen festgestellt, welches ein maximales Kerr-Signal nach 200 fs liefert und innerhalb von hunderten von Femtosekunden abgeklungen ist. Dieser Zeitskala werden hierbei interaktions- und kollisionsinduzierte Phänomene sowie Librationen zugeordnet [183]. Zusätzlich können im Optischen auf dieser Zeitskala teilweise Oszillationen des detektierten Kerr-Signals festgestellt werden, welche auf intramolekulare Raman-Effekte zurückgeführt werden können. Diese sind allerdings für den hier untersuchten Flüssigkristall nicht von Bedeutung, da die Bandbreite des THz-Pulses kleiner als 3 THz ist und keine dieser Schwingungsmoden in diesem Frequenzbereich zu erwarten ist [184]. Anschließende Abklingzeiten im Pikosekunden-Bereich sind auf lokale Relaxationen (Rotationen) und Umorientierungen einzelner Moleküle zurückzuführen [138], während für Zeiten in der Größenordnung größer Nanosekunden kollektive Umorientierungen der nematischen Domänen möglich ist, welche sehr gut durch das Landau de Gennes Model beschrieben werden können [185], [186].

Aufgrund der Länge des THz-Pulses und der Länge des aufgenommenen Zeitfensters, kann nur der Prozess mit einer Abklingzeit von ca. 2 ps vollständig und unabhängig von allen weiteren Effekten beobachtet werden. Hierbei kann es sich wie auch bei den Terahertz-Kerr-Effekt Messungen an Flüssigkeiten von Hofmann et al um lokale Umorientierungen einzelner Flüssigkristallmoleküle handeln [138], welche auch in der Veröffentlichung bei CS₂, CH₂I₂ gefunden wurden. Zusätzlich passt dieses Verhalten zu den bereits bei dem Flüssigkristall 5CB erhaltenen Messdaten im optischen Frequenzbereich [183].

Bezogen auf die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse kann aufgrund des aufgenommenen Zeitintervalls von einigen Pikosekunden nicht eindeutig identifiziert werden, ob es sich bei dem langsamen Abklingverhalten, welches über den untersuchten Messbereich hinaus anhält, um die genannten kollektive Umorientierungen oder um weitere lokale Relaxationen um eine andere molekulare Achse handelt [181].

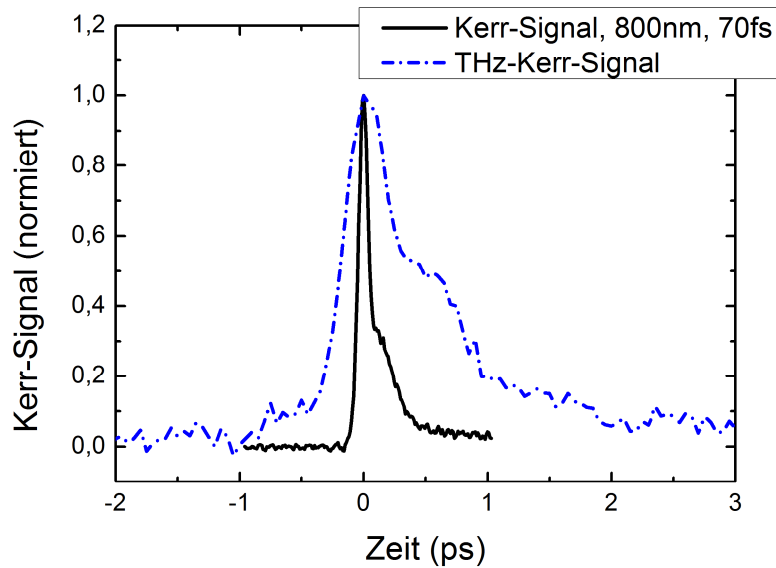


Abbildung 8.5: Vergleich der Kerr-Messungen im THz-Frequenzbereich mit optischen Messungen bei 800 nm und 70 fs Pulslänge.

Anhand der bisher gewonnenen Daten kann nicht eindeutig identifiziert werden, welches Phänomen im Rahmen der THz-Pulslänge für das gemessene Kerr-Signal verantwortlich ist. Die Länge des THz-Pulses von mehr als einer Pikosekunde erlaubt es nicht, zwischen der elektronischen Antwort und den bereits vorgestellten Messungen an 5CB im optischen Frequenzbereich auftretenden Librationen zu unterscheiden. Um dies besser zu analysieren und das tatsächliche Auftreten von Librationen festzustellen, sind deshalb Kerr-Messungen an demselben Flüssigkristall 6CHBT bei einer Wellenlänge von 800 nm mit Pulsen einer Dauer von 70 fs durchgeführt worden. Die gewonnenen Daten sind in Abbildung 8.5 zusammen mit dem erhaltenen Kerr-Signal erzeugt durch einen THz-Puls dargestellt. Man sieht in den Messdaten bei einer Wellenlänge von 800 nm einen starken elektronischen Anteil, welcher aufgrund seiner Halbwertsbreite in der erwarteten Zeit die Einhüllende des Laserpulses sehr gut widerspiegelt. Anschließend erfolgt eine schnelle Relaxation, welche nach einigen hundert Femtosekunden abgeklungen ist und demzufolge den bereits in 5CB festgestellten Librationen zugeordnet werden kann [183]. Letztendlich erfolgt auch hier ein langsamer abklingender Prozess, welcher allerdings aufgrund des kurzen gemessenen Zeitfensters keiner Deutung unterzogen werden kann. Wie bereits erwähnt, können die Messungen mit THz-Anregungspulsen diese kurzen Zeitskalen nicht auflösen, jedoch deutet die Verbreiterung aufgrund der relativ kleinen Brechungsindexunterschiede und der damit verbundenen guten Phasenanpassung im vorliegenden Fall darauf hin, dass die im Optischen sichtbaren Librationen hier einen größeren Einfluss auf das gemessene Signal haben können, als dies anhand der Flüssigkeitsmessungen von Hofmann et al [138] zu erwarten ist.

Tabelle 8.2: Vergleich des nichtlinearen Brechungsindex mit Literaturwerten an anderen Substanzen im THz-Frequenzbereich und zu optischen Messungen.

Material	n_2 (cm ² /W)	Referenz
6CHBT	$3,03 \cdot 10^{-12}$	Eigene Messung
6CHBT, 800 nm	$< 3,5 \cdot 10^{-13}$	Eigene Messung
5CB, 1060 nm	$\sim 3 \cdot 10^{-14}$	[187]
As ₂ S ₃	$1,75 \cdot 10^{-14}$	[139]
As ₂ Se ₃	$3,44 \cdot 10^{-14}$	[139]
CS ₂	$4,4 \cdot 10^{-14}$	[138]
CCl ₄	$2,7 \cdot 10^{-15}$	[138]
CH ₂ I ₂	$1,4 \cdot 10^{-14}$	[138]
Benzen	$2,7 \cdot 10^{-15}$	[138]

Ein weiteres Indiz für die getroffene Annahme, dass die gemessenen Librationen für den gemessenen Flüssigkristall im THz-Frequenzbereich einen starken Einfluss haben können, zeigt der Vergleich in Tabelle 8.2. Im Vergleich zu dem approximierten optischen Wert von $3,5 \cdot 10^{-13}$, welcher mit einem Fokusradius von 500 μm konservativ abgeschätzt und mit einer Leistung von 230 mW erzeugt wird, ist der erhaltene nichtlineare Brechungsindex im THz-Frequenzbereich um mindestens eine Größenordnung höher. Auch für eine Messung bei 1060 nm an 5CB kann festgestellt werden, dass sogar zwei Größenordnungen Unterschied möglich sind. Ähnliches zeigt sich im Vergleich zu den von Zalkovskij et al gemessenen Gläsern [139] und zu den von Hofmann et al gemessenen Flüssigkeiten [138]. Der Trend, dass für Flüssigkristalle mit steigender Antwortzeit der nichtlineare Kerr-Effekt ebenfalls ansteigt [175], scheint sich durch die hier gezeigten Messungen zu bestätigen.

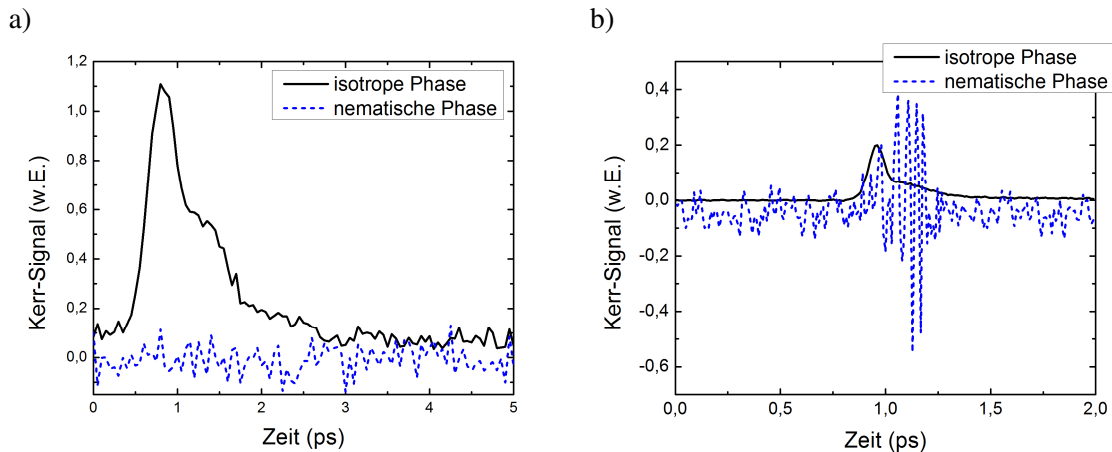


Abbildung 8.6: a) Während in der isotropen Phase ein klares Kerr-Signal detektiert werden kann, zeigt die nematische Phase keinen Effekt. b) Kerr-Messung im Optischen zeigt klar erkennbares Kerr-Signal in der isotropen Phase, während in der nematischen Phase starke Streueffekte auftreten.

Messungen in der nematischen Phase zeigen sowohl bei einer Anregung mit THz-Strahlung als auch bei 800 nm keinen ausgeprägten Kerr-Effekt. Lediglich im Rahmen der Librationen kann im optischen Bereich ein stärkeres Rauschen wahrgenommen werden. Begründet werden kann dies damit, dass der Flüssigkristall in der nematischen Phase eine starke Streuung aufgrund von

Direktorfluktuationen aufweist [188]. Daher findet man nach Durchlaufen des Flüssigkristalls nur noch unpolarisiertes Detektionslicht vor und der Kerr-Effekt kann nicht mehr ermittelt werden.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es mittlerweile Möglich ist, THz-Felder zu erzeugen, die so stark sind, dass sich Nichtlinearitäten im THz-Frequenzbereich an Flüssigkristallen untersuchen lassen. Es wurde die durch einen THz-Puls induzierte Doppelbrechung optisch detektiert. Ein starker Effekt ist in der isotropen Phase sichtbar. Dieser spiegelt im Wesentlichen das Quadrat der elektrischen Feldstärke eines THz-Pulses wider. Aufgrund der zeitlichen Dauer eines THz-Pulses von ungefähr einer Pikosekunde kann keine eindeutige Zuordnung des gemessenen Signals zu einem spezifischen Phänomen erfolgen. Sowohl elektronische als auch nukleare Effekte können für das starke Signal verantwortlich sein. In Flüssigkeiten wurde der stärkste Beitrag des gemessenen Kerr-Signals im Wesentlichen auf elektronische Effekte zurückgeführt [138]. Die erhaltenen Werte für den nichtlinearen Brechungsindex sind dabei um zwei Größenordnungen unter den hier ermittelten Werten. Weiterhin konnte ein um eine Größenordnung größerer nichtlinearer Brechungsindex im Vergleich zu den Messungen bei 800 nm erhalten werden. Daher wird im vorliegenden Fall Librationseffekten ein größerer Anteil als den elektronischen Effekten zugestanden. Die zeitaufgelösten Messungen liefern einen weiteren Effekt mit einer Relaxationszeit von ca. 2 ps, welcher lokalen Relaxationseffekten zugeordnet wird, während eine zusätzliche langsamere Abklingzeit neben lokalen auch kollektiven Umorientierungen zugeordnet werden kann. Messungen in der nematischen Phase zeigen kein ausgeprägtes Kerr-Signal, da der Detektionspuls eine starke Streuung erfährt.

9 Flüssigkristalle für Anwendungen

Die Entwicklung im THz-Frequenzbereich hat sich in den letzten Jahren rapide weiterentwickelt [7], [189]. Immer kompaktere und kostengünstigere Systeme werden konstruiert und finden Anwendung beispielsweise in industriellen Produktionsüberwachungsprozessen [30], in Sicherheitsbereichen [190] oder auch bei der Untersuchung kulturellen Gutes [191]. Ein weiteres Anwendungsgebiet könnte das WLAN der Zukunft werden [192]. Für zukünftige THz-Technologien bedarf es leistungsstarker Sender und empfindlicher Empfänger. Dies allein ist jedoch nicht ausreichend. Ohne entsprechende Komponenten zur Strahlführung und THz-Manipulation wird ein Durchbruch nicht gelingen. Neben passiven Elementen, wie einfachen Spiegeln oder Linsen, werden aktive Elemente entscheidend für die weitere Entwicklung werden. Blockiert beispielsweise ein Hindernis eine gerichtete WLAN-Verbindung, so ist ein aktives Eingreifen in die Strahlführung erforderlich, um den Kontakt wieder herzustellen. Eine Möglichkeit bieten schaltbare Elemente auf der Basis von Flüssigkristallen. So wurden unter anderem schaltbare Amplituden- und Phasenmodulatoren entwickelt [78], [81], [102], [193]. Auch die Strahlrichtung konnte bereits erfolgreich manipuliert werden [93]. Um diese schaltbaren Demonstratoren weiter zu verbessern, sind verschiedene Ansätze möglich, welche in den nächsten Unterkapiteln vorgestellt werden. Um den Schaltbereich zu vergrößern bzw. die Bauteildicke zu verkleinern werden im ersten Unterkapitel zunächst hochdoppelbrechende Flüssigkristalle vorgestellt, gefolgt von Flüssigkristallen, welche sich in beide Richtungen aktiv elektrisch schalten lassen. Abschließend wird die Methode der Polymerstabilisierung von Flüssigkristallen und deren Anwendung im THz-Frequenzbereich demonstriert.

9.1 Hochdoppelbrechende Flüssigkristalle

Flüssigkristalle eignen sich aufgrund ihrer Eigenschaften hervorragend für schaltbare Elemente. Diese finden im Optischen bereits Einzug in häusliche Anwendungen. Beispielsweise Flachbildschirme in Fernsehern oder Handys sind in nahezu jedem Haushalt vertreten. Die Eigenschaften der Flüssigkristalle sind dafür entscheidend. Wichtige Voraussetzungen sind dabei, dass sich der Flüssigkristall in der flüssigkristallinen Phase bei Raumtemperatur befindet, die Schaltzeit möglichst gering ist und die Änderung der Eigenschaften beim Schalten sehr groß ist. Zur Charakterisierung der verwendeten Flüssigkristalle wurde deshalb ein Bewertungsfaktor (FOM: aus dem engl.: figure of merit) definiert [194]:

$$FOM = \frac{\Delta n^2 \cdot K_{ii}}{\gamma}. \quad (9.1)$$

Dieser beinhaltet die Doppelbrechung des Flüssigkristalls, die möglichst groß sein sollte, um einen starken Effekt hervorzurufen. Beispielsweise ist die Phasenverschiebung proportional zur Doppelbrechung. Hohe elastischen Konstanten K_{ii} für das Spreizen, die Verdrillung und Krümmung und gleichzeitig eine niedrige Rotationsviskosität γ sorgen für eine schnelle Relaxation in den Grundzustand zurück. Die vorgestellte Formel steht dementsprechend stark in Verbindung mit der Relaxationszeit [161]:

$$\tau \propto \frac{\gamma \cdot d^2}{K_{11}}. \quad (9.2)$$

Im Vergleich zum optischen Spektralbereich sind weitere Parameter im THz-Frequenzbereich zu ergänzen. Aufgrund der Wellenlänge werden im Allgemeinen dickere Flüssigkristallschichten benötigt. Dies führt dazu, dass Absorptionseffekte einen stärkeren Einfluss liefern. Zusätzlich ist die Absorption im THz-Frequenzbereich größer und sollte daher nicht vernachlässigt werden. Nicht nur die generelle Absorption, sondern auch der Unterschied zwischen den beiden Achsen, der Dichroismus, sollte möglichst gering sein. Dies führt zu einer Erweiterung der FOM [8], [67]:

$$FOM = \frac{\Delta n^2 \cdot K_{ii}}{\gamma \cdot (\alpha_e + \alpha_o + |\Delta \alpha|)}. \quad (9.3)$$

Ein wesentlicher Faktor in dieser Formel stellt die Doppelbrechung dar. Eine hohe Doppelbrechung hat nicht nur den Vorteil, dass der Effekt eines Bauteils verstärkt werden kann, sondern kann auch dazu verwendet werden, dünnere Flüssigkristallschichten mit gleicher Manipulationseigenschaft zu bekommen. Dies ermöglicht eine geringere Absorption und schnellere Schaltzeiten.

Um Flüssigkristalle mit hoher Doppelbrechung zu erhalten, kann auf bereits erfolgte spektroskopische Untersuchungen [47], [51], [56] bzw. auf die Erfahrungen aus Kapitel 5 zurückgegriffen werden. Im Folgenden werden deshalb die drei Flüssigkristalle mit der bisher höchsten im THz-Frequenzbereich bei Raumtemperatur gemessenen Doppelbrechung vorgestellt. Dabei handelt es sich um die an der Military University of Technology in Warschau (Polen) hergestellten Flüssigkristalle 1852 und 2002c sowie den bisherigen Rekordhalter 1825.

Die Strukturen der beteiligten Moleküle in den Mischungen 1852 sowie 1825 und 2002c sind in Abbildung 9.1 dargestellt. Die wesentlichen Bestandteile sind die polare Endgruppe (NCS), die Kernstruktur bestehend aus aromatischen Gruppen und Kohlenstoffringen ohne delokalisiertes Elektronensystem sowie Dreifachbindungen, der weiteren Endgruppe (R) und zusätzlichen Randgruppen (X). Der Buchstabe R repräsentiert unterschiedlich lange Kohlenstoffketten und der Buchstabe X dient als Platzhalter entweder für ein Fluor- oder ein Wasserstoffatom. Aus Kapitel 5.1 wird ersichtlich, dass eine Isothiocyanatgruppe (NCS) das Potential für eine große Doppelbrechung liefert. Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass auch die verschiedenen Strukturen der Flüssigkristallmischungen mit den bisher höchsten Doppelbrechungen eine solche polare Endgruppe beinhalten. Die Endgruppe dient hierbei nicht nur zur Ausrichtung der Moleküle im statischen elektrischen Feld, sondern erweitert zusätzlich das π -Elektronensystem der Kernstruktur und liefert so eine Steigerung der Doppelbrechung. Die Kernstruktur besteht überwiegend aus direkt oder über eine Dreifachbindung verbundenen aromatischen Ringen. Diese liefern ein leicht polarisierbares π -Elektronensystem entlang der Molekülachse, was zu einer hohen Doppelbrechung über einen breiten Frequenzbereich führt (siehe dazu Kapitel 5.2). Die Dreifachbindungen erweitern zwar den Bereich der nematischen Phase, jedoch haben solche langen linearen aromatischen Moleküle typischerweise hohe Schmelzpunkte und weisen ein stark smektisches Verhalten auf, was ihr Anwendungspotential zunächst mindert. Durch Hinzufügen von Kohlenstoffringen ohne delokalisiertes Elektronensystem und eine geeignete Wahl der zweiten Endgruppe (typischerweise Kohlenstoffketten unterschiedlicher Länge) sowie durch geschicktes Platzieren von

Fluoratomen oder Methylengruppen an die seitlichen Positionen der aromatischen Ringe wird dem smektischen Effekt entgegengewirkt und man erhält Mischungen mit einer nematischen Phase über einen großen Temperaturbereich. So weist die Mischung 1852 eine nematische Phase von -10°C bis $152,6^{\circ}\text{C}$ auf, während die Mischung 1825 im Bereich von -12°C bis 136°C nematisch ist. Für die Mischung 2002c beträgt die Phasenübergangstemperatur von nematisch nach isotrop $146,5^{\circ}\text{C}$. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass diese angebrachten Gruppen die Doppelbrechung negativ beeinflussen können. Viele dieser Isothiocyanat-Verbindungen wurden bereits vor allem im optischen Frequenzbereich untersucht, sodass auch dort auf vorhandenes Wissen zurückgegriffen werden kann [26], [195]–[201].

Die vorgestellte FOM beinhaltet als eine weitere wichtige Komponente neben der Doppelbrechung die Absorptionskoeffizienten für beide Achsen. Diese sollen logischerweise im Gegensatz zu einer hohen Doppelbrechung möglichst niedrig sein. Rechnungen an 5CB basierend auf der Dichtefunktionaltheorie über einen größeren Frequenzbereich zeigen, dass im THz-Frequenzbereich intramolekulare Schwingungen zur Absorption beitragen. Siehe dazu Kapitel 6 und Referenzen [57], [58]. Dreifachbindungen sowie die an den aromatischen Ringen angebrachten Fluoratome und Methylengruppen sollen deshalb mögliche Schwingungen im THz-Frequenzbereich unterdrücken und zu einer niedrigen Absorption beitragen. Die durchgeführten Rechnungen können zwar wesentliche Absorptionslinien im untersuchten Spektrum ermitteln, jedoch bleiben an verschiedenen Stellen Diskrepanzen, welche darauf zurückgeführt werden, dass die Rechnungen lediglich an einzelnen Molekülen durchgeführt worden sind, sodass die Umgebung und dementsprechend intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt worden sind. Um diesen erhaltenen Informationen Rechnung zu tragen, werden keine polaren Brückenelemente in die Kernstruktur implementiert. Dies sorgt für eine schwache intermolekulare Dipol-Dipol-Kopplung und soll weiterhin zu einer niedrigen Absorption beitragen. Im Gegensatz zu Strukturen mit einer Cyano-Endgruppe zeigen die hier untersuchten Mischungen auch keine Bildung von Dimeren, was zu einer niedrigeren Viskosität führt und für Bauteile zusätzlich von Vorteil ist [202].

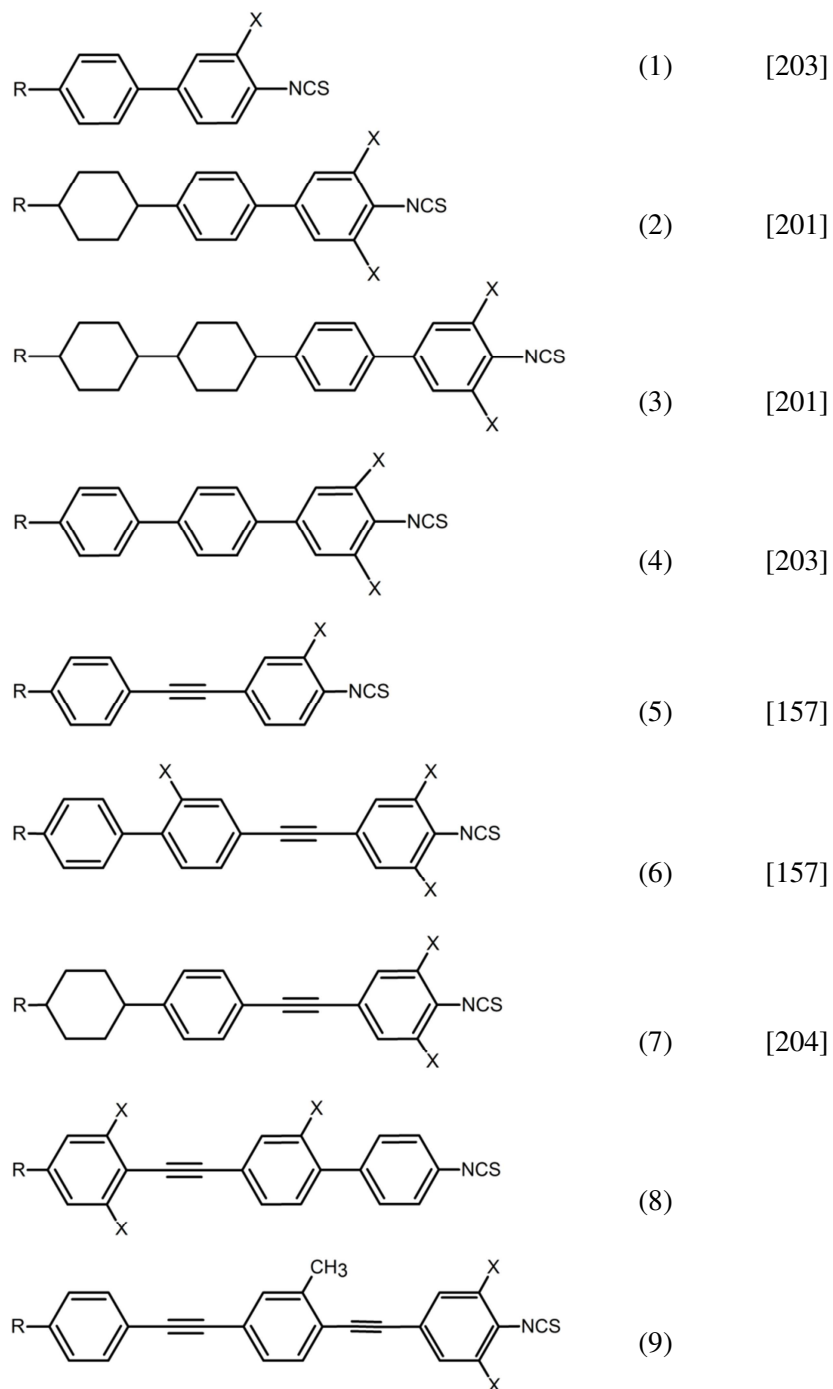


Abbildung 9.1: Strukturen der Flüssigkristallmoleküle, welche für die Mischungen 1852 und 1825 sowie 2002c verwendet werden.

Mischung 1852 besteht im Wesentlichen aus den Strukturen 1 – 4 (85 wt.%) und 5 (15 wt.%), Mischung 1825 aus 5 – 7 (75 wt.%) und 1,4 (25 wt.%), während Mischung 2002c hauptsächlich Moleküle der Struktur 1, 4 – 6 (65 wt.%) sowie 8 (20 wt.%) und 9 (15 wt.%) enthält. Die dielektrischen Eigenschaften betragen bei 25°C für die Mischung 1852 $\Delta\epsilon = 15,3$, $\epsilon_{\perp} = 4,1$ bei einer Frequenz von 1,5 kHz. Die elastischen Konstanten sind $K_{11} = 11,2 \text{ pN}$, $K_{22} = 7,7 \text{ pN}$

und $K_{33} = 31,01 \text{ pN}$. Für die Mischung 1825 ergeben sich bei derselben Temperatur $\Delta\epsilon = 17$, $\epsilon_{\perp} = 4,7$ bei einer Frequenz von 1,5 kHz und die elastischen Konstanten betragen $K_{11} = 12,5 \text{ pN}$, $K_{22} = 7,4 \text{ pN}$ und $K_{33} = 32,1 \text{ pN}$. Für die Mischung 2002c lauten die dielektrischen Werte bei 20°C und einer Frequenz von 1 kHz $\Delta\epsilon = 27,8$ und $\epsilon_{\perp} = 5,5$.

Tabelle 9.1: Vergleich zwischen optischen und THz-Materialparametern für die Flüssigkristallmischung 1852.

	n_e	n_o	Δn	α_e [cm ⁻¹]	α_o [cm ⁻¹]
589 nm	1,86 ^a	1,53	0,33	-	-
1064 nm	1,81 ^a	1,52	0,29	-	-
0,5 THz	1,887	1,556	0,331	3,0	2,5
1,0 THz	1,886	1,559	0,327	8,5	7,0
2,5 THz	1,852	1,546	0,306	19,0	16,0

^a n_o und Δn wurden direkt gemessen [25], während n_e über $n_e = n_o + \Delta n$ berechnet wurde.

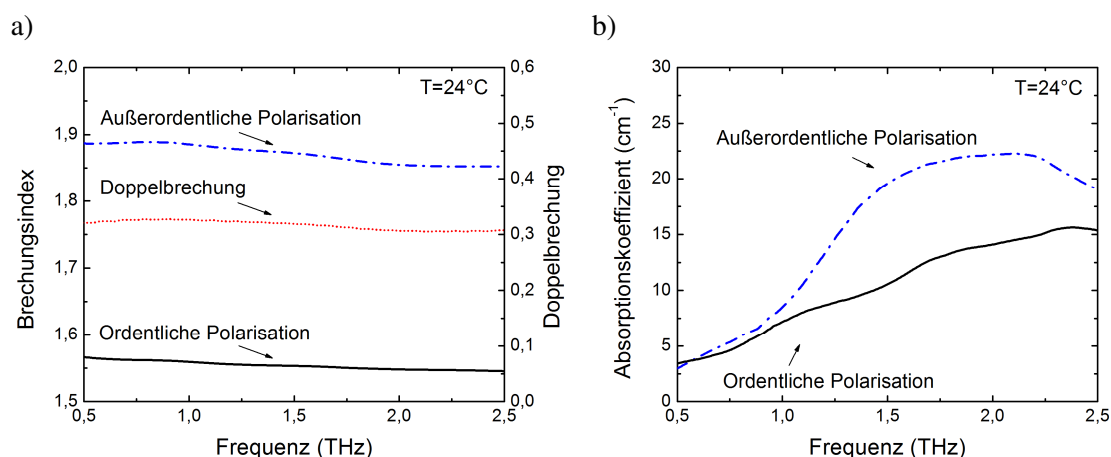


Abbildung 9.2: (a) Brechungsindizes für ordentliche und außerordentliche Polarisation sowie daraus resultierende Doppelbrechung der Flüssigkristallmischung 1852. (b) Absorptionskoeffizienten der Flüssigkristallmischung 1852 für beide Polarisationsrichtungen.

Abbildung 9.2 (a) zeigt den Brechungsindex aufgetragen über der Frequenz für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation für die Flüssigkristallmischung 1852 gemessen bei einer Temperatur von 24°C. Beide Brechungsindexwerte fallen leicht mit steigender Frequenz und zeigen keine nennenswerten Auffälligkeiten. Wie auch in Tabelle 9.1 gezeigt, fällt der ordentliche Brechungsindex von 1,56 bei 0,5 THz auf 1,55 bei 2,5 THz, während der außerordentliche von 1,89 bei 0,5 THz auf 1,85 bei 2,5 THz abnimmt. Dies hat zur Folge, dass die berechnete Doppelbrechung ebenfalls leicht mit steigender Frequenz abnimmt. Die optischen Werte gemessen bei 589 nm und 1064 nm liegen für die ordentliche Polarisationsrichtung leicht unterhalb der gemessenen THz-Ergebnisse, während der außerordentliche Wert bei 589 nm bereits leicht oberhalb des bei 2,5 THz gemessenen Wertes liegt. Insgesamt sind dementsprechend optische und THz-Brechungsindizes nahezu identisch,

was darauf schließen lässt, dass die Brechungsindizes nahezu konstant über einen breiten Frequenzbereich bleiben [25].

Die Absorptionskoeffizienten für ordentliche sowie außerordentliche Polarisation sind in Abbildung 9.2 (b) für die Flüssigkristallmischung 1852, ebenfalls bei einer Temperatur von 24°C gemessen, dargestellt. Unterhalb von 1 THz sind beide Absorptionskoeffizienten nahezu identisch und zeigen die niedrigsten Werte im gemessenen Frequenzbereich von 0,5 THz bis 2,5 THz. Dieser Frequenzbereich ist dementsprechend am besten geeignet, um diesen Flüssigkristall in Bauteilen zu verwenden. Bei höheren Frequenzen ist die Absorption für die außerordentliche Polarisation höher als für die ordentliche. Dies ist für Mischungen mit NCS-Endgruppen häufig zu sehen [47] und deutet darauf hin, dass im Vergleich zu Mischungen basierend auf CN-Endgruppen starke Absorptionsbanden in der ordentlichen Achse unterdrückt bzw. in einen anderen Frequenzbereich verschoben werden. Diese Behauptung wird auch durch die Ergebnisse aus Kapitel 6 und durch Simulationen und Messungen an 5CB unterstützt [57], [58].

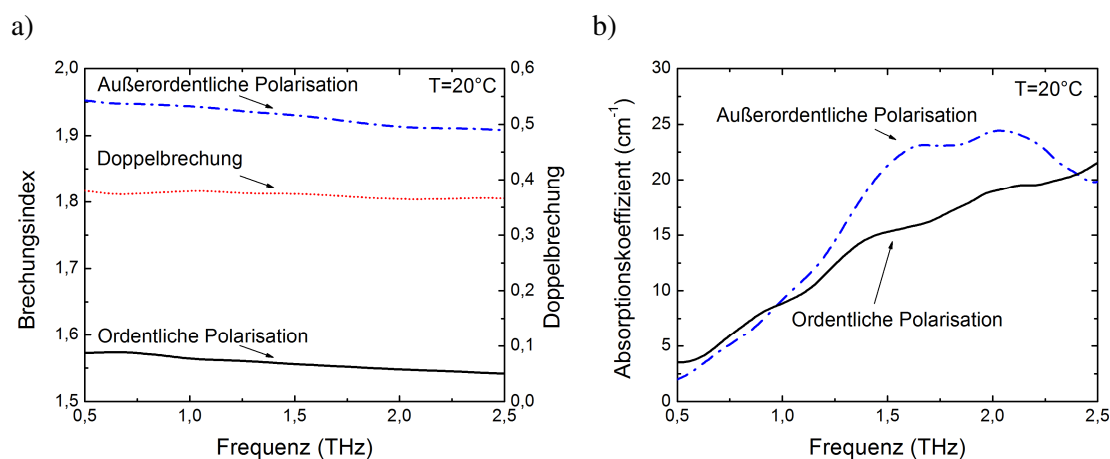


Abbildung 9.3: (a) Brechungsindizes für ordentliche und außerordentliche Polarisation sowie daraus resultierende Doppelbrechung der Flüssigkristallmischung 2002c. (b) Absorptionskoeffizienten der Flüssigkristallmischung 2002c für beide Polarisationsrichtungen.

Die Ergebnisse der zweiten hier vorgestellten Mischung 2002c sind in Abbildung 9.3 dargestellt. Das Grundgerüst der molekularen Zusammensetzung enthält sowohl Bestandteile der Mischung 1852 als auch der Mischung 1825. Zusätzlich werden Moleküle mit einem großen π -Elektronensystem ergänzt (Dreifachbindungen sowie längere aromatische Ketten) [205], um die Doppelbrechung zu vergrößern. Im Vergleich zur Mischung 1852 ist dieser Ansatz auch erfolgreich verlaufen. Die Doppelbrechung wurde im gesamten untersuchten Frequenzbereich über 0,35 erhöht und bleibt nahezu konstant. Die Brechungsindizes zeigen wiederum einen glatten Verlauf und fallen mit zunehmender Frequenz leicht ab. Im Optischen hat die Gruppe von Prof. Dabrowski in Warschau (Polen) bei einer Wellenlänge von 600 nm eine Doppelbrechung von 0,42 ermittelt. Messungen an Flüssigkristallmischungen zeigen, dass die Doppelbrechung mit abnehmender Wellenlänge im optischen Bereich steigt [25]. Diese Änderung wird größer, je näher man sich in Richtung der Resonanzfrequenz des π -Elektronensystems begibt. Aufgrund der Moleküle mit langem Ringsystem schiebt diese

Resonanz zu höheren Wellenlängen [206], sodass die Messung bei 600 nm bereits weiter innerhalb der ansteigenden Flanke liegen kann.

Abbildung 9.3 (b) zeigt den frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten für die Mischung 2002c. Der ordentliche Absorptionskoeffizient steigt mit zunehmender Frequenz kontinuierlich an, während der außerordentliche von sehr kleinen Werten bei 0,5 THz zunächst ansteigt und bei 1,6 THz sowie 2 THz jeweils ein Maximum aufweist, bevor er zu höheren Werten wieder abfällt. Bei dieser Mischung liegen ebenfalls im niedrigen Frequenzbereich bis ungefähr 1,3 THz die Werte für ordentliche und außerordentliche Polarisationsrichtung recht nahe beieinander. Zusätzlich zeigen beide Absorptionskurven in diesem Bereich die niedrigsten Werte, was dazu führt, dass die FOM in diesem Bereich die besten Werte für diesen Flüssigkristall liefert, der damit gut zur Realisierung von Bauteilen geeignet erscheint.

Tabelle 9.2: Vergleich zwischen optischen und THz-Materialparametern für die Flüssigkristallmischung 1825.

	n_e	n_o	Δn	α_e [cm ⁻¹]	α_o [cm ⁻¹]
589 nm	1,96 ^a	1,54	0,42	-	-
1064 nm	1,90 ^a	1,53	0,37	-	-
0,5 THz	1,948	1,565	0,383	2,8	3,3
1,0 THz	1,941	1,554	0,387	9,4	7,7
2,5 THz	1,911	1,540	0,371	19,0	13,7

^a n_o und Δn wurden direkt gemessen [25], während n_e über $n_e = n_o + \Delta n$ berechnet wurde.

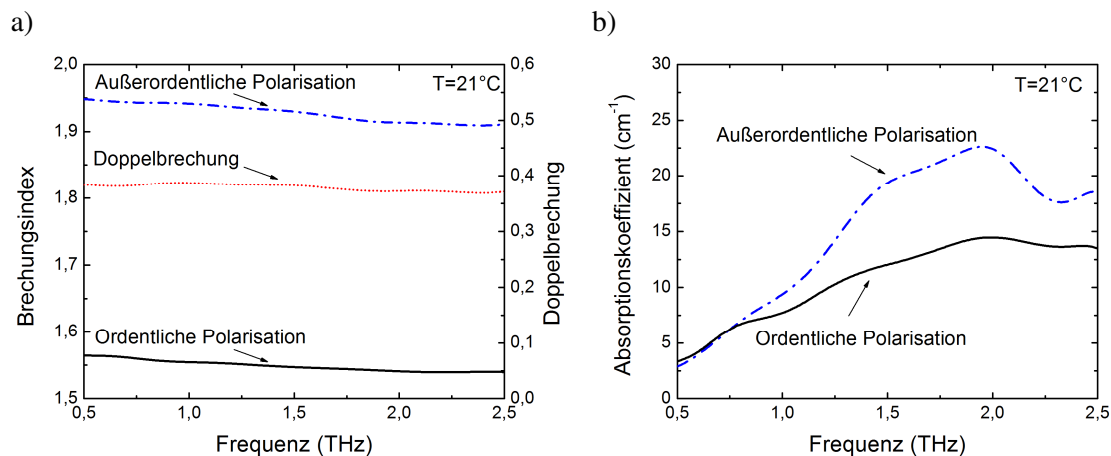


Abbildung 9.4: (a) Brechungsindizes für ordentliche und außerordentliche Polarisation sowie daraus resultierende Doppelbrechung der Flüssigkristallmischung 1825. (b) Absorptionskoeffizienten der Flüssigkristallmischung 1825 für beide Polarisationsrichtungen. Der Flüssigkristall mit der bisher höchsten im THz-Frequenzbereich gemessenen Doppelbrechung von ungefähr 0,38 ist die Mischung 1825. Bei dieser Mischung wird ebenfalls auf ein langes π -Elektronensystem der Molekülstrukturen 5 – 7 zurückgegriffen, wobei hier mit 75% diese anteilmäßig klar überwiegen. Insgesamt verhalten sich die Brechungsindizes frequenzabhängig ähnlich wie beide vorherigen Mischungen und nehmen mit zunehmender Frequenz leicht ab, ohne besondere Strukturen aufzuweisen (siehe Abbildung 9.4

(a)). Auffällig ist, dass der ordentliche Brechungsindex nahezu identisch zu den Werten der beiden vorherigen Flüssigkristalle ist. Durch die Verlängerung des π -Elektronensystems wird, wie zu erwarten, hauptsächlich der außerordentliche Brechungsindex beeinflusst. Dieser steigt und dementsprechend nimmt die Doppelbrechung zu. Die Doppelbrechung bei optischen Wellenlängen zeigt für 1064 nm nahezu einen identischen Wert im Vergleich zu der Messung bei 2,5 THz, während bei 589 nm die Doppelbrechung leicht höher liegt als im gemessenen THz-Frequenzbereich. Dies deutet wiederum auf einen recht flachen Verlauf, welcher zu niedrigen Wellenlängen in Richtung der Resonanzfrequenz des π -Elektronensystems ansteigt.

Der Blick in Abbildung 9.4 (b) zeigt, dass der Verlauf der Absorptionskoeffizienten ähnlich zu den beiden Mischungen 1852 und 2002c ist. Der ordentliche Absorptionskoeffizient steigt im Wesentlichen mit zunehmender Frequenz, während der außerordentliche ein Maximum mit zusätzlich stark ausgeprägter Schulter enthält. Wiederum zeigt der niedrige Frequenzbereich die niedrigste Absorption für beide Polarisationsrichtungen und in diesem Bereich sind die Absorptionskoeffizienten nahezu identisch, während für höhere Frequenzen der außerordentliche Absorptionskoeffizient höhere Werte aufweist.

Im Vergleich der bisher zumeist in Bauteilen verwendeten Flüssigkristalle nCBs [56] bzw. die Mischungen E7 [62] und BL037 [59] weisen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien eine wesentlich höhere Doppelbrechung auf. Neben der Wahl einer geeigneten Endgruppe liefert die Kernstruktur einen wesentlichen Beitrag zur Erlangung dieser hohen Werte. Das π -Elektronensystem der verwendeten Strukturen bestimmt dabei maßgeblich die Höhe der Doppelbrechung. Unglücklicherweise konkurriert die Verlängerung der Kernstruktur mit anderen ebenfalls wichtigen bzw. notwendigen Parametern. So beeinflussen längere Moleküle die Viskosität, als auch die elastischen Konstanten und können dazu führen, dass die nematische Phase entweder nicht mehr bei Raumtemperatur zu finden ist, andere flüssigkristalline Phasen in den Vordergrund treten oder dass die flüssigkristallinen Eigenschaften sogar ganz verloren gehen. Während im optischen Frequenzbereich die Doppelbrechung entscheidend ist, müssen im THz-Frequenzbereich zusätzlich die Absorption sowie der Dichroismus beachtet werden. Die von Trushkevych et al gezeigten Messungen [207] zeigen zu der Mischung 1852 vergleichbare Werte in der Doppelbrechung, allerdings ist deren Absorption sowie Dichroismus höher.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier vorgestellten Flüssigkristalle eine hohe Doppelbrechung von bis zu 0,38 besitzen. Die Absorption ist vergleichsweise niedrig und die untersuchten Flüssigkristalle weisen vor allem bei niedrigen Frequenzen einen kleinen Dichroismus auf. Zusätzlich erstreckt sich die nematische Phase über einen großen Temperaturbereich. Damit liefern die in diesem Kapitel betrachteten Flüssigkristalle beste Voraussetzungen, um Kernbestandteil zukünftiger THz-Bauelemente und deren Anwendungen zu werden. Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen mit Flüssigkristallen, welche eine hohe Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich aufweisen, kann die Entwicklung zukünftiger Flüssigkristalle effektiver erfolgen. Aufbauend auf den Ergebnissen lassen sich weitere Mischungen konstruieren, welche das Potential haben, eine noch höhere Doppelbrechung zu besitzen und gleichzeitig die weiteren benötigten Anforderungen, wie eine nematische Phase über einen großen Temperaturbereich, zu erfüllen.

9.2 Frequenzabhängig schaltbare Flüssigkristalle

Zum Schalten von Flüssigkristallen werden häufig statische oder niederfrequente elektrische Felder verwendet. Je nach Lage des elektrischen Dipols spricht man, wie in Kapitel 2.3 dargestellt, von positiv und negativ dielektrischen Flüssigkristallen. Die bisher untersuchten Flüssigkristalle zeichnen sich durch eine positive dielektrische Anisotropie aus, was bedeutet, dass die Permittivität entlang der Molekülachse größer als die dazu senkrechte Komponente ist. Dies hat zur Folge, dass sich bei genügend starkem elektrischem Feld die Längsachse der Flüssigkristallmoleküle parallel zu den Feldlinien ausrichtet. Diesen Effekt erhält bzw. verstärkt man, indem man eine Endgruppe des Flüssigkristallmoleküls mit einer Gruppe besetzt, welche ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, wie beispielsweise die Isothiocyanatgruppe des 6 CHBTs oder die Cyanogruppe des 5CBs. Daneben existieren Flüssigkristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie, wie beispielsweise der Flüssigkristall I52 bei Raumtemperatur. Bei diesem ersetzt ein Fluoratom in lateraler Position ein Wasserstoffatom der aromatischen Gruppe, was zur Folge hat, dass sich die Flüssigkristalllängsachse senkrecht zum elektrischen Feld ausrichtet [208].

Schaltbare Bauteile im THz-Frequenzbereich wie die bereits genannten schaltbaren Phasenschieber [105], Filter [84], Spiegel [81], Linsen [91] oder Metamaterialien [102] basieren allesamt auf Flüssigkristallen mit positiver dielektrischer Anisotropie. Ein Schaltzustand des Bauteils wird hierbei durch eine Polymerschicht bei dünnen Flüssigkristallschichten oder durch ein elektrisches Feld erzeugt. Zum Schalten aus diesem Grundzustand wird ein (weiteres) elektrisches Feld angelegt, welches eine Drehung der Flüssigkristallmoleküle bewirkt. Für die Schaltgeschwindigkeit aufgrund des angelegten elektrischen Feldes gilt [23]:

$$\tau_{ein} = \frac{\tau_0}{\left| \left(\frac{V}{V_{th}} \right)^2 - 1 \right|} \quad (9.4)$$

Wobei V die angelegte Spannung und V_{th} die Schwellfeldstärke, ab welcher erst eine Ausrichtung aufgrund des elektrischen Feldes erfolgt, angeben. Die Relaxationszeit τ_0 in den Grundzustand kann durch folgende Formel abgeschätzt werden:

$$\tau_0 = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 \left(K_{11} + \frac{K_{33} - 2K_{22}}{4} \right)} \quad (9.5)$$

Hierbei beschreiben K_{11} , K_{22} und K_{33} die Frankschen elastischen Konstanten [6], γ_1 die Rotationsviskosität und d die Dicke der Flüssigkristallschicht. Wie man leicht sieht, ist die Schaltgeschwindigkeit aufgrund des elektrischen Feldes größer als durch eine Relaxation durch die Polymerschicht. Letzterer Effekt bildet somit den limitierenden Faktor. Vor allem für relativ dicke Bauteile sieht man, dass diese Relaxation Stunden dauern kann und somit nicht praktikabel ist. Daher werden bisher viele Bauteile im THz-Frequenzbereich mit zwei Elektrodenpaaren versehen, welche elektrische Felder senkrecht zueinander liefern. Dieser Ansatz erlaubt vergleichsweise schnellere Schaltzeiten, führt jedoch dazu, dass kompliziertere elektronische Anordnungen verwendet werden müssen, um das Bauteil zu realisieren.

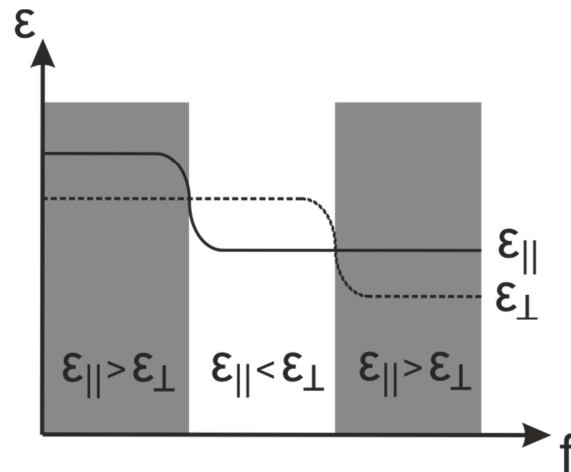


Abbildung 9.5: Schematischer Verlauf der Permittivität über der Frequenz für einen frequenzabhängig schaltbaren Flüssigkristall.

Um diese Problematiken zu umgehen, bieten sich frequenzabhängig schaltbare Flüssigkristalle an [209]. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass diese je nach Frequenz des elektrischen Feldes eine positive oder negative Anisotropie besitzen. Abbildung 9.5 zeigt die typische Frequenzabhängigkeit der Permittivität solcher Flüssigkristalle. Für niedrige Frequenzen verhält sich der Flüssigkristall wie ein positiv dielektrisches Material, während er für einen Zwischenbereich negativ dielektrisch wird. Bei hohen Frequenzen tritt erneut ein Wechsel zur positiven Anisotropie auf.

Der untersuchte Flüssigkristall im Rahmen dieser Arbeit wurde von der Gruppe von Prof. Dabrowski aus Warschau (Polen) hergestellt und hat die Bezeichnung 2031A. Unterhalb von einer Frequenz von 0,5 kHz besitzt der Flüssigkristall eine positive Anisotropie und wechselt bei höheren Frequenzen zu einer negativen. Bei welcher Frequenz der zweite Wechsel erfolgt ist nicht bekannt. Dementsprechend wurden die Messungen mit einer Gleichspannung, um eine Ausrichtung entlang der Feldlinien zu erhalten, und mit einer Wechselspannung von 5 kHz untersucht, welche eine Ausrichtung senkrecht zu den Feldlinien bewirkt. Für die Messung der THz-Eigenschaften und der Schaltbarkeit wird der Flüssigkristall in eine bereits in Kapitel 4.4.1 vorgestellte Zelle gefüllt, sodass sich die Elektroden in einem ungefähren Abstand von 1,5 cm befinden und die Flüssigkristallschicht eine Dicke von 500 μm besitzt. Die angelegte Gleichspannung beträgt 2,5 kV und die Wechselspannung von 5 kHz beträgt 5 kVpp.

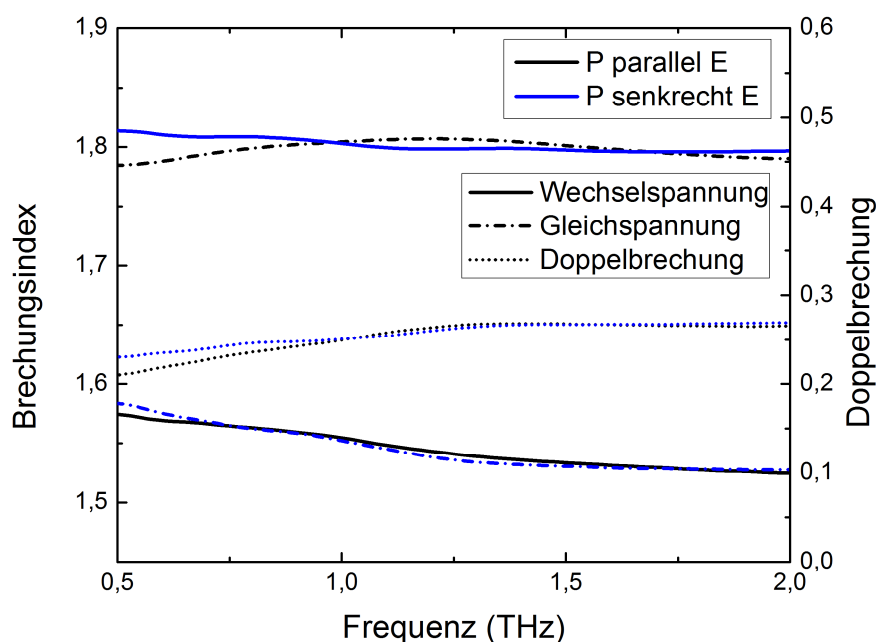


Abbildung 9.6: Brechungsindizes sowie Doppelbrechung (gepunktet) des Flüssigkristalls 2031A. Die schwarzen Kurven zeigen das Ergebnis, wenn THz-Polarisation (P) und elektrisches Feld (E) parallel zueinander sind, während die blauen Messergebnisse einer senkrechten Anordnung darstellen. Die durchgezogenen Linien zeigen Messergebnisse für eine angelegte Wechselspannung von 5 kHz, während die Strich-Punkt-Darstellung eine angelegte Gleichspannung zeigt.

Abbildung 9.6 zeigt die gewonnenen Brechungsindexinformationen im Frequenzbereich von 0,5 THz bis 2 THz. Wie man anhand der Strich-Punkt artigen Linien erkennen kann, verhält sich der Flüssigkristall wie erwartet bei Gleichspannung wie ein positiv anisotropes Material. Steht die Polarisation (P) parallel zu den elektrischen Feldlinien der angelegten Spannung erhält man einen relativ konstanten Brechungsindex um 1,8 (schwarze Strich-Punkt-Linie), während bei einer Drehung der Zelle um 90° und somit einer Polarisation senkrecht zu den elektrischen Feldlinien ein leicht fallender Brechungsindex von ca. 1,58 auf 1,56 gemessen wird. Dies entspricht den außerordentlichen bzw. ordentlichen Materialparametern eines positiv dielektrischen Flüssigkristalls.

Legt man stattdessen eine Wechselspannung von 5 kHz an, so erhält man die durch die durchgezogenen Linien dargestellten Brechungsindizes. Für die ordentliche Achse erhält man nahezu den gleichen Brechungsindex für den gesamten untersuchten Frequenzbereich, während man für den außerordentlichen Fall zwar generell eine gute Übereinstimmung findet, jedoch bei niedrigeren Frequenzen die Abweichung etwas größer wird. Es macht den Eindruck, als ob die Werte der Gleichspannung für beide Achsen eine leichte Oszillation besitzen, welche um den Wert der Wechselspannung herum schwankt. Gründe für die Abweichungen können in der Verwendung der Gleichspannung liegen, da diese zum sogenannten Elektrodeneffekt führen. Dies bedeutet, dass sich durch den direkten Kontakt mit den Metalldrähten zusätzliche Ladungsträger in den Flüssigkristall injiziert werden können und/oder sogar eine Degradation des Flüssigkristalls erfolgt. Letzteres würde eher zu einer generellen Absenkung des

außerordentlichen Brechungsindex führen. Für bewegliche Ladungsträger spricht außerdem, dass die Flüssigkristallschicht bei angelegter Gleichspannung einen leicht streifenartigen Anschein erweckt, welche von einer Elektrode zur Anderen verlaufen. Aufgrund der erhaltenen Brechungsindizes ist die Doppelbrechung im Frequenzbereich über 1 THz nahezu identisch, während ebenfalls bei niedrigeren Frequenzen eine etwas stärkere Abweichung auftritt. Die Doppelbrechung steigt mit zunehmender Frequenz von ca. 0,2 auf über 0,27, was für einen Flüssigkristall, welcher bisher nicht für den THz-Frequenzbereich optimiert worden ist, beachtlich ist.

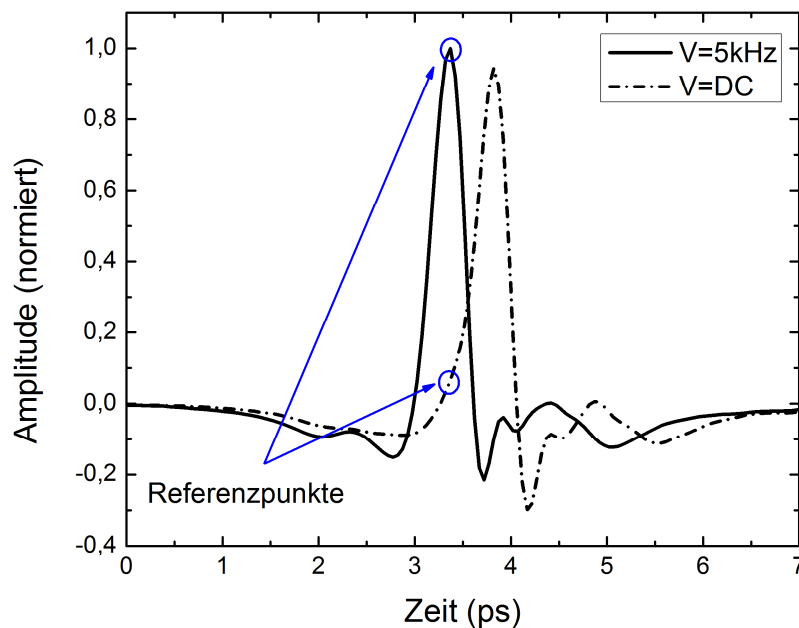


Abbildung 9.7: Normierte THz-Zeitbereichsmessungen für die beiden Zustände. Die Schaltung wird anhand der Zeit, die die Signalamplitude benötigt, um von einem Referenzpunkt zum anderen zu gelangen, bestimmt.

Zur Veranschaulichung der Ermittlung der Schaltzeit dient Abbildung 9.7. Für die aufgenommenen THz-Daten im Zeitbereich wird ein elektrisches Feld parallel zu der Polarisation des THz-Feldes erzeugt. Bei Anlegen einer Gleichspannung (DC) sieht die THz-Strahlung die außerordentliche Polarisationsachse des Flüssigkristalls mit einem höheren Brechungsindex, während für eine Wechselspannung von 5 kHz die Flüssigkristallmoleküle so ausgerichtet sind, dass die ordentliche Polarisationsachse parallel zur THz-Polarisation verläuft. Dies führt zu den beiden zeitlich verschobenen THz-Pulsen. Zur Bestimmung der Schaltzeit, wird die Verzögerungseinheit, welche für das Aufnehmen eines THz-Pulses genutzt wird, so fest eingestellt, dass das Maximum des ersten THz-Pulses bei eingeschalteter Wechselspannung von 5 kHz festgehalten wird (markiert durch den oberen Referenzpunkt). Anschließend wird eine Gleichspannung angelegt und die Änderung der Signalamplitude detektiert, bis der Endzustand, gekennzeichnet durch den zweiten Referenzpunkt, erlangt ist. Zur Ermittlung der Schaltzeit von Gleichspannung auf Wechselspannung wird als Referenzpunkt das Maximum des THz-Pulses bei angelegter Gleichspannung verwendet.

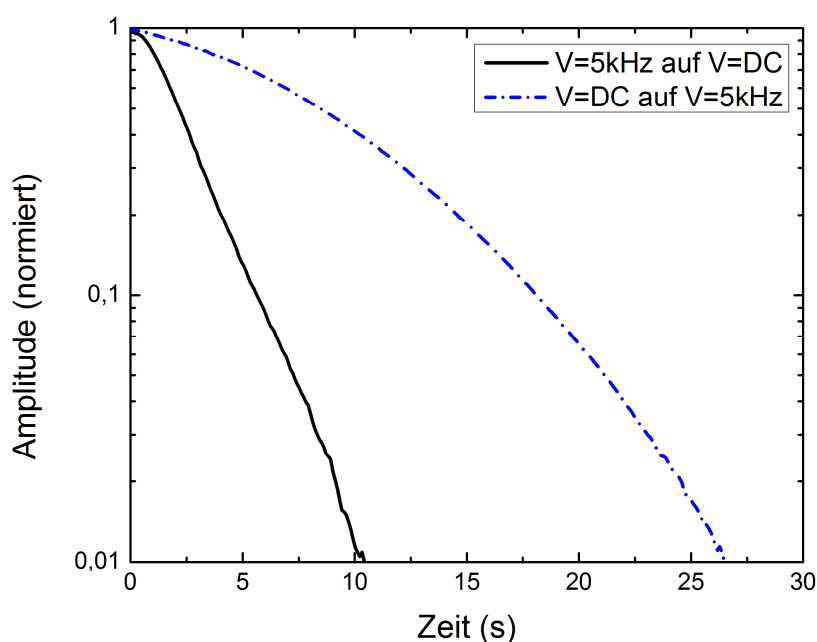


Abbildung 9.8: Gemessene THz-Amplitude nach Wechsel zwischen Wechselspannung (5 kHz) auf Gleichspannung (DC) und umgekehrt.

Die erhaltenen Amplitudenverläufe sind in Abbildung 9.8 dargestellt. Man sieht einen schnellen exponentiellen Abfall mit einer Dauer von ca. 10 s bei einer Schaltung von Wechselspannung auf Gleichspannung und ein langsames Abklingen von ca. 26 s bei einem Wechsel von Gleichspannung auf Wechselspannung. Diese Schaltzeiten erscheinen generell auf den ersten Blick recht lang, können aber durch den großen Abstand von 1,5 cm zwischen den Elektroden relativiert werden. Die verwendete Elektrodenanordnung ist sicherlich nicht praktikabel für zukünftige Anwendungen und kann beispielsweise bereits durch die Verwendung einer IPS-Zelle (engl. in plane switching) [210] deutlich verbessert werden. Das Aufbringen der Elektrodenstruktur verhindert jedoch das Ermitteln der frequenzabhängigen Materialparameter. Würde man einen nematischen Flüssigkristall mit positiver Anisotropie in die gleiche Zelle füllen, erwartet man für das Ausrichten aufgrund des elektrischen Feldes ähnliche Schaltzeiten, die passive Relaxation zurück in den Ausgangszustand kann jedoch Stunden bis hin zu Tagen dauern.

Obwohl beide Schaltzeiten in der gleichen Größenordnung zu finden sind, dauert der Schaltvorgang hervorgerufen durch die Wechselspannung von 5 kHz länger. Dies kann einerseits damit begründet werden, dass der Effektivwert der Wechselspannung bei 5 kVpp nur 1,77 kV beträgt und somit kleiner als die angelegte Gleichspannung von 2,5 kV ist. Andererseits ist die Ausrichtung aufgrund der Wechselspannung zunächst nicht eindeutig. Ein Flüssigkristall mit negativer dielektrischer Anisotropie richtet seine Längsachse senkrecht zum elektrischen Feld aus. Hier existiert prinzipiell eine komplette Ebene, in der sich die Längsachse befinden kann. Relaxationseffekte innerhalb dieser Ebene sind jedoch nicht an die Wechselspannung gebunden und können auf längeren Zeitskalen stattfinden. Die erhaltene Reproduzierbarkeit

demonstriert in Abbildung 9.9 und die Möglichkeit zur Ermittlung des außerordentlichen Brechungsindex bei angelegter Wechselspannung deuten jedoch darauf hin, dass eine Anordnung parallel zur unbehandelten Zelloberfläche bevorzugt wird.

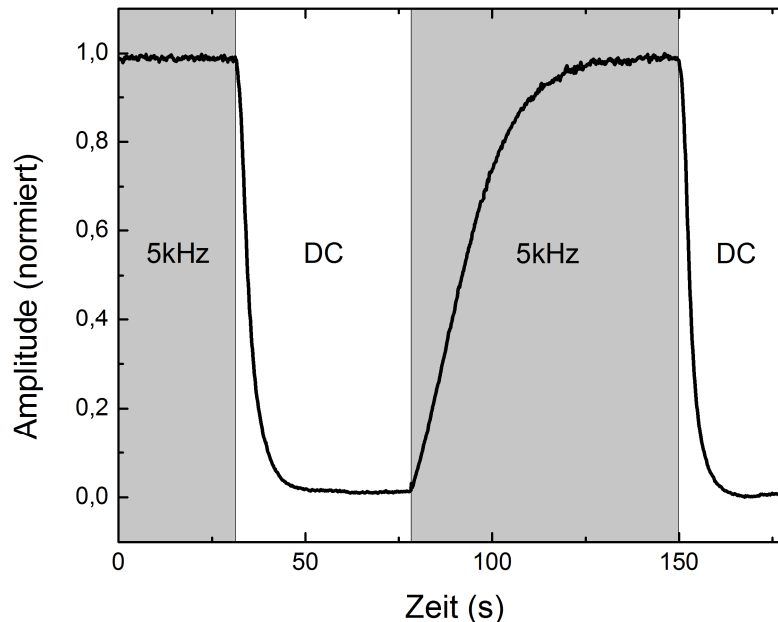


Abbildung 9.9: Änderung der Amplitude bei fester THz-Zeitposition durch Schalten der Spannungsversorgung von 5 kHz Wechselspannung auf Gleichspannung (DC) und wieder zurück.

Der hier vorgestellte Flüssigkristall 2031A mit seiner Doppelbrechung über 0,2 und Schaltzeiten von mehreren Sekunden über eine angelegte Spannung über die Distanz von 1,5 cm zeigt, dass frequenzabhängig schaltbare Flüssigkristalle das Potential dazu haben, einfache Bauteile, welche nur ein Elektrodenpaar besitzen, zu ermöglichen. Gleichzeitig kann durch aktives Schalten in beide Richtungen die Schaltzeit stark reduziert werden, was diese wesentlich attraktiver für zukünftige THz-Bauteile macht.

9.3 Polymerstabilisierte Flüssigkristalle

Flüssigkristalline Phasen besitzen eine selbstorganisierte Ordnung. Im einfachsten Fall, in der nematischen Phase, findet eine bevorzugte Orientierung der stäbchenförmigen Moleküle in eine Richtung statt, welche durch den Direktor \vec{n} beschrieben wird [5]. Diese Vorzugsrichtung kann durch äußere Bedingungen beeinflusst werden. Die ausgerichteten Moleküle liefern für unterschiedliche lineare Polarisationen parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse verschiedene Materialparameter. Dies ist das Grundprinzip, auf dem elektromagnetische Bauteile auf Basis von Flüssigkristallen beruhen. Zur gezielten Ausrichtung der Moleküle auch über große Abschnitte können unterschiedliche Effekte ausgenutzt werden. Die Ausrichtung kann durch gezielte Festlegung der Randbedingungen erfüllt werden und externe elektrische oder auch magnetische Felder können eine (Um-) Orientierung der Moleküle bewirken.

Im optischen Frequenzbereich werden beispielsweise in Flachbildschirmen von Fernsehern, PCs und Smartphones, welche derzeit das Hauptanwendungsgebiet für Elemente auf Flüssigkristallbasis darstellen, zur Ausrichtung in einer Richtung, Oberflächenbeschichtungen verwendet. Vereinfacht ist das Prinzip folgendermaßen: Auf die zum Flüssigkristall zeigende Glasfläche wird eine dünne Polymerschicht aufgebracht, welche durch gezieltes Schaben eine Struktur erhält, an der sich später die Flüssigkristallmoleküle ausrichten. Eine zusätzlich angebrachte Elektrodenanordnung sorgt dafür, dass die Flüssigkristallmoleküle sich aus ihrer durch die Polymerschicht vorgegebenen Grundordnung drehen und somit das hindurchleuchtende Licht andere Materialeigenschaften wahrnimmt [6]. Siehe hierzu auch Kapitel 2.4.1.

Auch im THz-Frequenzbereich sind bereits erste Bauteile wie Phasenschieber [105], Filter [84] oder Spiegel [81] entwickelt worden. Aufgrund der größeren Wellenlänge von THz-Strahlung im Vergleich zu optischem Licht wird eine größere Flüssigkristallschicht benötigt, um vergleichsweise Änderungen zu erhalten. Dies hat zur Folge, dass die Relaxationszeit nach Abschaltung einer elektrischen Spannung, welche durch elastische Relaxationen erfolgt, wesentlich länger ist (bis hin zu Stunden oder auch Tagen). Häufig wird deshalb aktiv mit zwei unterschiedlichen Elektrodenpaaren und einer komplizierten Anordnung und Schaltung zwischen den beiden gewünschten Zuständen geschaltet. Polymerstabilisierte Flüssigkristalle sollen deshalb dazu verwendet werden, um das Elektrodendesign zu vereinfachen und die Schaltzeiten für die elastische Rückrelaxation zu beschleunigen [211], [212].

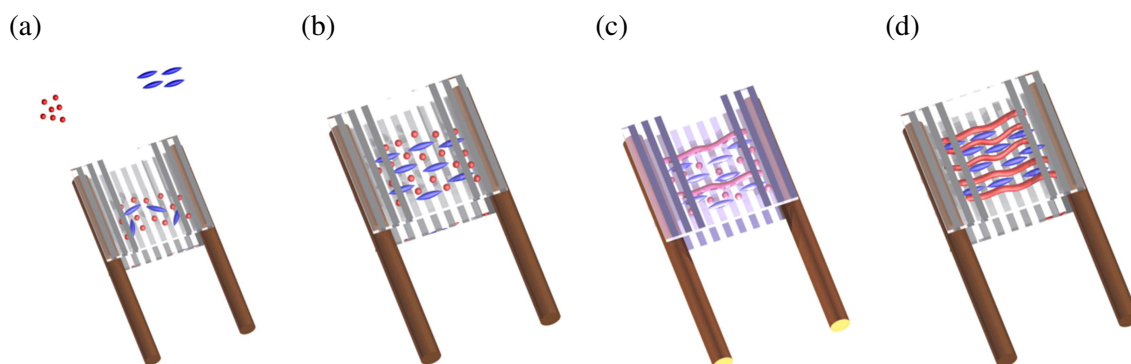
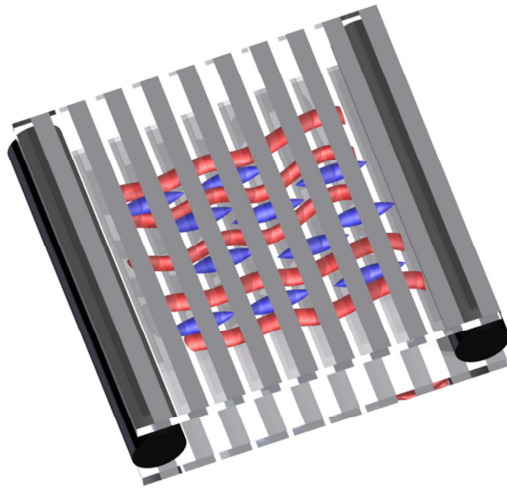


Abbildung 9.10: Herstellung des gerichteten Polymernetzwerkes. (a) Der Flüssigkristall wird mit einer kleinen Menge an Polymer – Monomeren in die Küvette gefüllt. (b) Durch Anlegen einer Spannung an die beiden Kupferelektroden richten sich die Flüssigkristallmoleküle aus. (c) Beleuchtung mit UV-Licht sorgt für eine Vernetzung der Monomere. (d) Fertig gerichtetes Polymernetzwerk mit eingelagerten Flüssigkristallmolekülen.

Die Herstellung polymerstabilisierter Flüssigkristalle ist in Abbildung 9.10 dargestellt. Zunächst werden Polymer-Monomere (hier RM257) mit einem Flüssigkristall (hier die Flüssigkristallmischung 1852b) vermischt und in eine Flüssigkristallzelle gefüllt (a). Die Zelle besteht aus zwei Fused Silica Gläsern der Dicke 0,7 mm, welche durch zwei Elektroden im Abstand von 1,6 mm verklebt sind. Auf Vorder- und Rückseite ist ein Metallgitter aufgebracht, welches später zum Schalten der Flüssigkristalle benötigt wird und zusätzlich als Polarisator für die einfallende THz-Strahlung dient. Das Mischungsverhältnis 5% Polymer zu 95% Flüssigkristall hat den Vorteil im Vergleich zu polymerdispargierten Flüssigkristallen (bis zu 40% Polymer und 60% Flüssigkristall) [213]–[215], dass ein großes schaltbares Volumen zur

Verfügung steht und somit die Modulationseigenschaften weitgehend erhalten bleiben sollen. Weiterhin sind Brechungsindexanpassungen unnötig und Streueffekte werden vermieden. Mit den außen angebrachten Elektroden werden die Flüssigkristalle ausgerichtet (b). Unter UV-Einstrahlung und Hinzugabe eines Photoinitiators polymerisieren die Monomere (c) und ein phasensepariertes verbundenes Polymernetzwerk entsteht, dessen Struktur durch die umgebenen Flüssigkristalle beeinflusst wird (d).

a)



b)

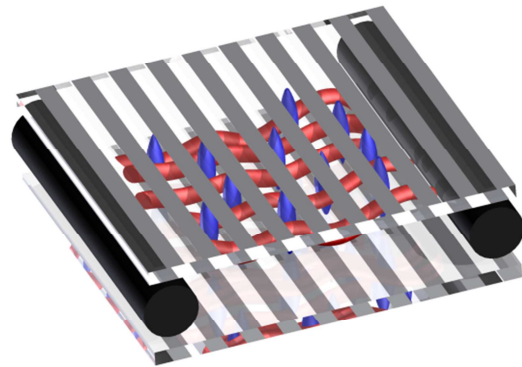


Abbildung 9.11: (a) Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle anhand des Polymernetzwerkes. (b) Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle durch Anlegen einer Spannung an die Streifenleitungen.

Das fertige Bauteil ist in Abbildung 9.11 zu sehen. Die roten Linien sollen das Polymernetzwerk widerspiegeln, während die Flüssigkristallmoleküle durch die blauen Formen dargestellt sind. Die äußeren Elektroden sind schwarz dargestellt, um aufzuzeigen, dass diese nicht weiter für das Anlegen einer Spannung benötigt werden, sondern lediglich als Abstandhalter zwischen den beiden Glasplatten dienen. Die grauen Streifen deuten wiederum das auf die Glasplatten aufgebrachte Metallgitter an, welches einerseits als Polarisator für die THz-Strahlung genutzt wird, andererseits als Elektrodenstruktur für das Schalten der Flüssigkristalle. Im linken Bild (a) ist der Zustand ohne das Anlegen einer externen Spannung demonstriert. Die Flüssigkristallmoleküle richten sich anhand der Interaktion mit dem Polymernetzwerk in einer planaren Konfiguration (Direktor der Flüssigkristalle ist parallel zur Glasoberfläche) aus und eine einfallende THz-Welle nimmt im Wesentlichen die außerordentlichen Materialeigenschaften der Flüssigkristalle wahr. Durch Anlegen einer genügend hohen elektrischen Spannung zwischen den beiden Metallgittern (Abbildung 9.11 (b)) gehen die Flüssigkristalle in die homeotrope Ausrichtung über (Direktor der Flüssigkristalle senkrecht zur Glasoberfläche) und die ordentlichen Materialeigenschaften werden für einfallende THz-Strahlung relevant. Durch Ausschalten der elektrischen Spannung relaxieren die Flüssigkristallmoleküle aufgrund des Polymernetzwerkes wieder in den planaren Zustand zurück.

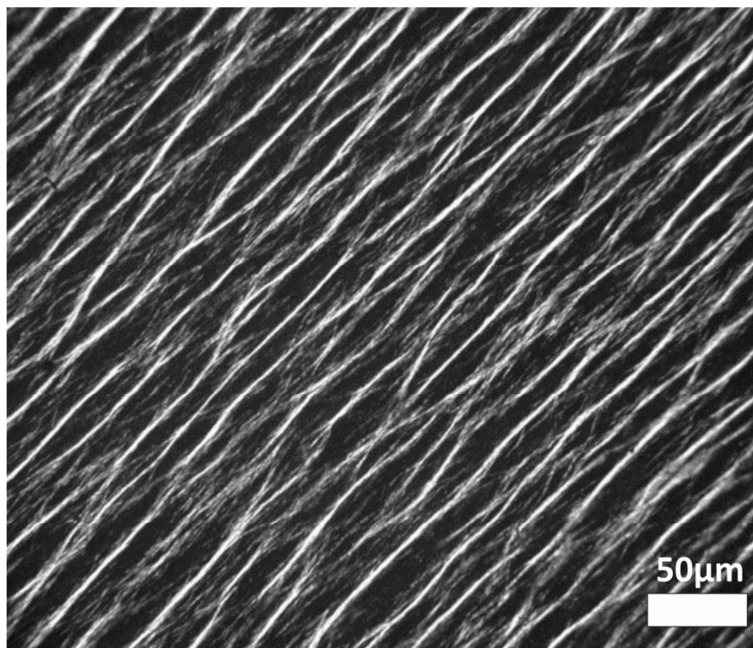


Abbildung 9.12: Bild des Polymernetzwerkes. Die Probe wurde aufgeheizt, sodass sich der Flüssigkristall in der isotropen Phase befindet. Dadurch ist das Polymernetzwerk besser erkennbar.

Abbildung 9.12 zeigt ein solches Polymernetzwerk unter einem Polarisationsmikroskop, in dem der Flüssigkristall in die isotrope Phase erhitzt worden ist und somit nur die Struktur des Netzwerkes aufgrund seiner Doppelbrechung erkennbar wird. Es ist eine klare Richtung der Polymere erkennbar, welche nun als starre Elemente dienen, um den Flüssigkristall in diese Orientierung auszurichten. Aufgrund seiner größeren Oberflächenstruktur ist der elastische Rückstellereffekt wesentlich stärker ausgeprägt, was zu schnelleren Schaltzeiten führt.

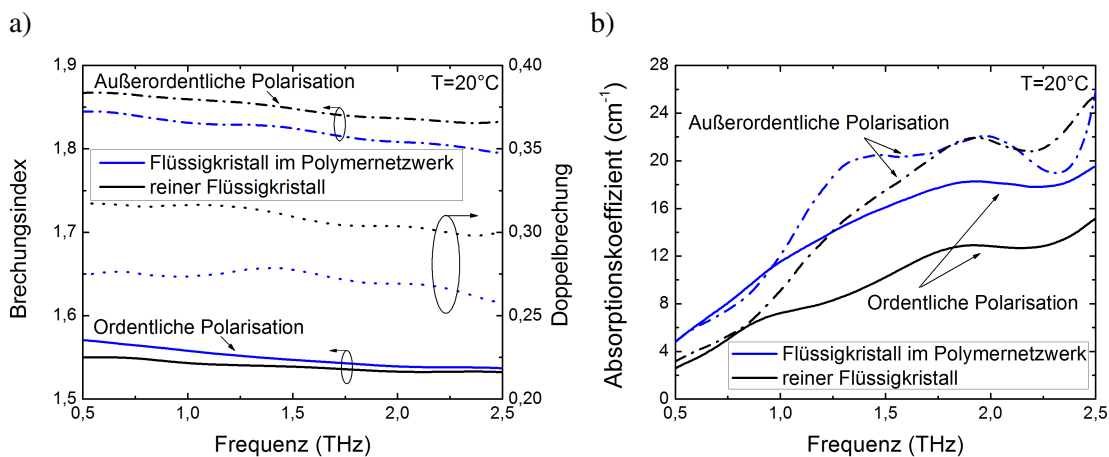


Abbildung 9.13: (a) Brechungsindizes und Doppelbrechung sowie (b) Absorptionskoeffizienten für den reinen Flüssigkristall (schwarz) und den Flüssigkristall im Polymernetzwerk (blau).

Betrachtet man zunächst die Änderung in den THz-Eigenschaften hervorgerufen durch die Polymerschicht, erkennt man in Abbildung 9.13, dass der ordentliche Brechungsindex etwas größer wird, während der extraordentliche etwas stärker abnimmt. Der generelle Verlauf eines

leichten Abfalls der Brechungsindizes zu höheren Frequenzen bleibt hingegen erhalten. Das hinzugefügte Polymer verringert im Wesentlichen den außerordentlichen Brechungsindex, was zu einer Verminderung der Doppelbrechung von 0,32 auf 0,27 bei einer Frequenz von 1 THz führt.

Auffällig ist in Abbildung 9.13 (b), dass der ordentliche Absorptionskoeffizient seinen wesentlichen Verlauf beibehält, jedoch die Absorption im gesamten gemessenen Frequenzbereich signifikant höher wird, während der außerordentliche nur bei Frequenzen unterhalb von 1,7 THz höhere Werte annimmt und eine breite Schulter im niedrigen Frequenzbereich zeigt. Da die dielektrischen Eigenschaften des Polymers im THz-Frequenzbereich nicht bekannt sind, kann über die Absorptionsänderungen nur vermutet werden, dass diese entweder durch die Absorptionseigenschaften des Polymers oder durch die Interaktion des Polymernetzwerks mit dem Flüssigkristall hervorgerufen werden. Vorteilhaft ist, dass der Dichroismus durch die geänderten Absorptionskoeffizienten im gesamten Frequenzbereich kleiner wird und sich dadurch die Verwendung in Bauteilen verbessert.

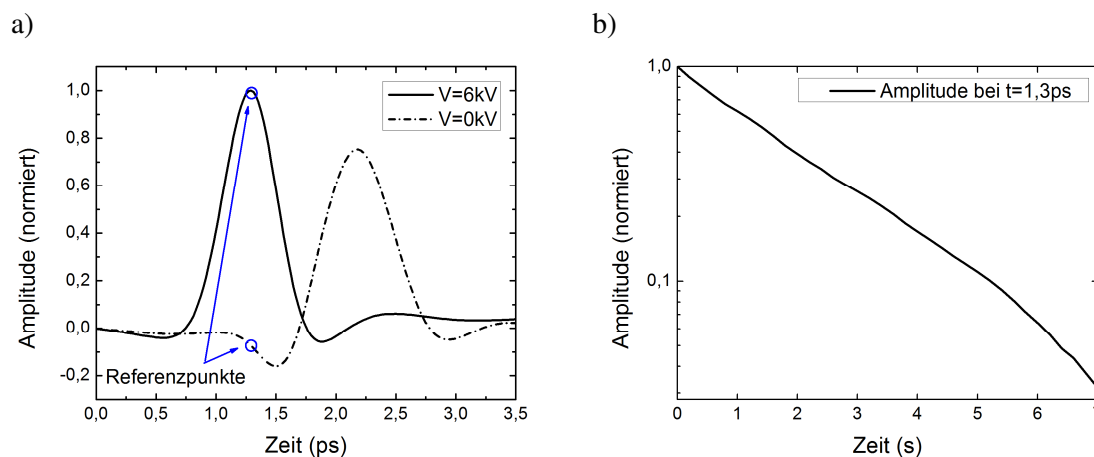


Abbildung 9.14: Gemessene Relaxationszeit des polymerstabilisierten Flüssigkristalls durch K. Altmann. a) Normierte THz-Zeitbereichsmessungen für die beiden Zustände. Die Relaxationszeit wird anhand der Zeit, die die Signalamplitude benötigt, um von einem Referenzpunkt zum anderen zu gelangen, bestimmt. b) Gemessene Amplitude nach Ausschalten der Spannung.

Zur Bestimmung der Relaxationszeit wird zunächst eine Spannung von 6 kV an das Bauteil angelegt, um den Flüssigkristall homeotrop auszurichten. Die Verzögerungseinheit im THz-Aufbau wird anschließend so verfahren, dass der Maximalwert des THz-Pulses detektiert wird (Referenzpunkt in Abbildung 9.14). Anschließend wird die Spannung ausgeschaltet und an der festgelegten Zeitposition die Amplitude des THz-Signals gemessen bis der untere Referenzpunkt erreicht ist. Die aufgenommene Amplitude ist in dem semi-logarithmischen Graphen in Abbildung 9.14 b) dargestellt und zeigt klar ein exponentielles Verhalten. Die Abklingzeit kann somit auf ungefähr 7 Sekunden bestimmt werden. Dies ist ein erheblicher Fortschritt, wenn man betrachtet, dass eine passive Umoorientierung solch dicker nicht polymerstabilisierter Flüssigkristallschichten eher im Bereich von Stunden oder Tagen zu finden ist.

Im Frequenzbereich bedeutet diese zeitliche Verschiebung eine Phasenverschiebung. Hier ist vor allem das Erlangen einer Phasenverschiebung von 2π interessant, welches mit dem vorgestellten Bauteil für alle Frequenzen über 684 GHz gegeben ist. Das entwickelte Bauteil kann jedoch nicht nur dazu genutzt werden, um zwischen den beiden bisher vorgestellten Zuständen zu schalten. Durch entsprechendes Einstellen der angelegten Spannung (zwischen 5 V und 45 V) können auch alle dazwischen liegenden Phasenverschiebungen stabil erhalten werden [216].

Zusammenfassend ergibt sich demnach, dass durch die Polymerstabilisierung die Relaxationszeit verkürzt wird, während die THz-Parameter relativ wenig beeinflusst werden. Eine Phasenverschiebung von 360° kann für einen großen Frequenzbereich erhalten werden und die benötigten Spannungen zum Umorientieren der Flüssigkristallmoleküle liegen im annehmbaren Bereich. Dies erlaubt es, in späteren Bauteilen die Elektrodenstruktur zu vereinfachen und bietet so das Potential in Anwendungen genutzt zu werden. Durch Änderung der Zusammensetzung oder Reduzierung der Dicke durch Verwendung noch höher doppelbrechender Flüssigkristalle (siehe Kapitel 9.1) kann die Antwortzeit weiter reduziert werden.

10 Zusammenfassung

Flachbildschirme finden sich heutzutage nahezu in jedem Haushalt. Ihren Durchbruch verdanken sie der Entwicklung flüssigkristalliner Zellen, welche schaltbare Filter darstellen. Als Basismaterial und schaltbares Element dienen Flüssigkristalle, welche eine einzigartige Stoffklasse bilden. Sie vereinen Eigenschaften kristalliner Strukturen mit den Fließeigenschaften von Flüssigkeiten. Durch ihre optische Anisotropie und die Möglichkeit einer gezielten Manipulation dieser durch elektrische oder auch magnetische Felder haben sie es von einer zunächst nur für Forscher interessanten Materie in den Alltag vieler Menschen geschafft.

Der THz-Spektralbereich ist eines der bisher weniger stark erforschten Gebiete. Lange Zeit waren praktikable Sender und Empfänger nicht vorhanden. Im Forschungsbereich stehen mittlerweile verschiedenste Methoden zur Verfügung, jedoch ist die THz-Technologie in der Industrie bisher nur vereinzelt wiederzufinden. Neben Sendern und Empfängern ist die Strahlführung und Manipulation eine weitere wichtige Säule zur Weiterentwicklung der Technologie. Hier können Flüssigkristalle einen wichtigen Beitrag in der Entwicklung schaltbarer Elemente liefern. Grundlage hierfür ist zunächst das Verständnis der Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich.

Dafür wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Aspekte genauer betrachtet. In Kapitel 5 wurde zunächst die Endgruppe eines Flüssigkristallmoleküls systematisch verändert. Hierbei wurde festgestellt, dass die Endgruppe neben der Ausrichtung in niederfrequenten elektrischen Feldern wesentlich die Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich beeinflusst. Die Isothiocyanatgruppe beispielsweise verlängert das π -Elektronensystem und führt im THz-Frequenzbereich im Vergleich zu allen anderen Gruppen zu der höchsten Doppelbrechung. Flüssigkristalle mit dieser Endgruppe haben somit das größte Potential für spätere Anwendungen. Weiterhin wurde die Kernstruktur gezielt verlängert und dabei wurde ebenfalls ein starker Einfluss auf die Doppelbrechung festgestellt. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten und der Komplexität der Kernstruktur bieten sich in diesem Bereich weitere Untersuchungen an. Fügt man die Untersuchungen von N. Vieweg hinzu [8], welcher die Länge der Kohlenstoffkette genauer betrachtet hat, so entsteht ein erstes Bild der kompletten Struktur-Eigenschaftsbeziehung im Frequenzbereich bis 3 THz.

Die Messungen im höheren Frequenzbereich, die in Kapitel 6 dargestellt sind, zeigen teils stark ausgeprägte Absorptionslinien, welche anhand von Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie zumeist intermolekularen Schwingungsmoden zugeordnet wurden. Zusätzlich fällt auf, dass die starken Absorptionen im THz-Frequenzbereich für Flüssigkristalle mit einer Isothiocyanatgruppe tendenziell zu höheren Frequenzen verschoben werden. Dadurch wird ein weiterer Grund geliefert Flüssigkristalle dieser Art für Bauelemente zu verwenden.

Phasenübergänge stellen ein charakteristisches Merkmal eines Flüssigkristalls dar. Die verschiedenen Phasen zu identifizieren und deren Übergangstemperatur zu bestimmen bildet einen wesentlichen Bestandteil in der Charakterisierung von Flüssigkristallen. In Kapitel 7 wurde daher der Flüssigkristall CE8, welcher eine Vielzahl unterschiedlicher flüssigkristalliner

Phasen aufweist, mittels THz-Zeitbereichsspektroskopie untersucht. Nahezu alle Phasenübergänge konnten anhand einer Änderung im Brechungsindex identifiziert werden. Die in Kapitel 2 unterteilten Gruppen an flüssigkristallinen Phasen zeigen aufgrund der strukturellen Umorientierung beim Übergang eine stärkere Änderung im Brechungsindex, während innerhalb der einzelnen Gruppen nur sehr kleine Veränderungen sichtbar sind.

Nicht nur lineare Effekte fanden im Rahmen dieser Arbeit Beachtung. So konnte in der isotropen Phase der THz induzierte Kerr-Effekt zum ersten Mal in einem Flüssigkristall nachgewiesen werden (siehe Kapitel 8). Das zeitliche Verhalten lässt aufgrund der zeitlichen Dauer eines THz-Pulses im Pikosekunden-Bereich drei Effekte erkennen. Die stärkste Änderung folgt annähernd dem Quadrat der elektrischen Feldstärke des THz-Pulses. Anschließend sind zwei weitere Effekte mit unterschiedlichen Abklingzeiten zu beobachten, wobei der Effekt mit kürzerer Abklingzeit lokalen Umorientierungen einzelner Flüssigkristallmoleküle zugeordnet wurde. Weiterhin wurde festgestellt, dass ein um nahezu zwei Größenordnungen größerer Wert des nichtlinearen Brechungsindex als bei Flüssigkeiten vorliegt.

Stärker anwendungsbezogene Untersuchungen, welche direkt für zukünftige THz-Bauteile verwendet werden können, sind in Kapitel 9 zu sehen. Zunächst wurden anhand der bereits gewonnenen Ergebnisse Mischungen entwickelt, welche auf eine hohe Doppelbrechung im THz-Frequenzbereich optimiert wurden. Hier konnten Werte von $\Delta n = 0,38$ beobachtet werden, welche die bisher höchste gemessene Doppelbrechung in Flüssigkristallen bei THz-Frequenzen ist. Weiterhin wurden frequenzabhängig schaltbare und polymerstabilisierte Flüssigkristalle untersucht. Diese ermöglichen eine Vereinfachung der Bauteilstruktur und können die Schaltzeit entscheidend verringern.

Projiziert man die Geschichte der Flüssigkristalle auf die THz-Technologie, stünden wir heutzutage erst am Anfang eines langen Weges. Der rasant wachsende Fortschritt lässt jedoch eine schnellere Etablierung erhoffen, in der Flüssigkristalle als Basismaterial schaltbarer Elemente eine große Rolle einnehmen können. Hierfür liefert die vorliegende Arbeit grundlegende Erkenntnisse über die Eigenschaften von Flüssigkristallen im THz-Frequenzbereich, auf welche zukünftige Entwicklungen aufbauen können.

11 Summary

Today's display technology benefits mainly from the development of the twisted nematic cells, which were introduced in the 1970's. They dominate many aspects of our modern life from communication, business to entertainment. Liquid crystals are one of the base materials of these technologies due to their unique features. They behave like crystals showing Bragg reflections, which are usually common in ordered structures. On the other hand, liquid crystals are fluid like liquids. The anisotropic behavior and the relatively easy change of the optical properties due to electric fields led to the big market of display technologies. Therefore, fundamental research in both fields, the optical and the low frequency range, was necessary.

The investigation of materials in the THz frequency range is relatively new. Up to twenty years ago suitable THz emitters and detectors were hard to find. However, in the meantime a wide variety of different laboratory systems exist. Although several niche applications are currently successfully addressed with THz spectroscopy, the big breakthrough in terms of industrial application or even in daily life items is still lacking. Only a few companies use THz fields, for example for nondestructive testing and quality assurance. Besides the need of emitters and detectors, beam guide systems are also crucial for a more widespread exploitation of this technique. Here, liquid crystals are expected to play an important role in developing switchable devices at THz frequencies. For example phase shifters, switchable filters or lenses have been invented, whose functionality is mainly based on liquid crystals. Therefore, the investigation of the properties of liquid crystals at THz frequencies is necessary to optimize existing devices or even develop new ones based on liquid crystals.

First studies on liquid crystals at THz frequencies have already been performed by different groups. These reports mainly focus on established and easy to get liquid crystalline structures and lead to a first insight in the properties of liquid crystals at THz frequencies. Thus, in order to get deeper understandings of the mechanisms leading to the important properties at THz frequencies and to find structure dependent relations, systematic studies have been realized in the framework of this doctoral thesis. First the terminal position of a liquid crystal was systematically changed by implementing different atomic groups. The refractive indices and the absorption coefficients for both axes, parallel and perpendicular to the director of the liquid crystal molecules, were analyzed with a standard THz time domain setup. The birefringence was calculated and it was found that the isothiocyanato group leads to the highest values. As the rest of the molecular structure was kept identical, the most likely explanation is that the π electron system is more elongated compared to the other terminal groups. In a second study this was further investigated by changing the core structure. An additional aromatic ring was implemented. This leads to a longer elongated π electron structure along the long axis of the molecule. An increase in the birefringence was detected, which supports the assumed theory.

The so far realized studies are mainly limited to frequencies up to 3 THz. At such low frequencies the spectra lack strong resonant features. In order to get a better understanding and to compare these information with theoretical calculations, however, such features are important as they can easily be compared with the theoretical results. Measurements on a broadband THz

spectrometer based on a completely novel THz generation and detection scheme based on air plasma were therefore performed at the technical university of Denmark leading to frequency information up to 15 THz. Here different absorption peaks could be identified which were compared to a calculated absorption spectrum. The calculations are based on a density functional approach and thus relate mainly on the molecular structure of the investigated liquid crystal. The calculated single molecule absorption spectrum agrees very well with the main features of the experimental data. This allows the conclusion that intramolecular modes play an important role in the absorption features at THz frequencies. The corresponding vibrations are not localized vibrations along a single bond between two atoms of the molecule but at these frequencies global motions of the entire molecule dominate. These latter vibrations cannot be considered as isolated without taking into account the influence of weak intermolecular interactions with the surrounding environment. The discrepancies found between the calculated and the experimental spectrum can thus result from the fact that no intermolecular forces were taken into account in the calculations.

Although liquid crystals are mainly used in the nematic phase most of them show more than one liquid crystalline phase. Therefore, one important parameter in characterizing liquid crystals are their phase transition temperatures, which are currently typically determined using DSC and optical analysis. The liquid crystal CE8 shows several distinct liquid crystalline phases and is an ideal candidate to analyze phase transitions. In order to analyze these transitions with THz time domain spectroscopy the liquid crystal is placed in a customized temperature controller unit and cooled from the isotropic phase to the crystalline phase. The temperature dependent refractive index at THz frequencies identifies most of the phase transitions by a step in the refractive index. Even the second order transition between the SmA* and SmC* phase is observed. This indicates that THz TDS could in this context become an alternative in particular to DSC.

So far we have applied liquid crystals in order to manipulate the THz wave. Due to a nonlinear effect, the so called Kerr effect, it is possible that a strong electric field induces a change in the properties of a material. Therefore, it is also possible to influence the properties of the liquid crystal with THz radiation. An amplifier system at the Max Planck Institute in Mainz is used to generate strong THz electric fields in a LiNbO₃ crystal. These were focused collinear with a weak optical pulse on the liquid crystal 6CHBT in the isotropic phase. Due to the Kerr effect the THz field induces a birefringence in the liquid crystal which is detected by a change in the polarization of the optical pulse. This time dependent measurement shows a strong feature following nearly the square of the THz pulse and some delayed relaxation, where two different decay times can be observed. These are related to single molecule reorientations. The strong feature might be either some electronic or some molecular feature or a combination of both. However, compared to liquids the effect is sufficiently stronger leading to much higher nonlinear refractive index.

These fundamental investigations are followed by more application related considerations. Based on the results of the systematic spectroscopic studies of the THz properties of liquid crystals, high birefringent materials have been developed. The so far highest birefringence of a liquid crystal at THz frequencies was observed making these particular liquid crystals to one of the most promising candidates for future applications. Due to the thickness of the demonstrated

devices so far, relaxation times are rather long. To enhance these two different ideas were considered. One is the use of a dual frequency liquid crystal. These show either a positive or negative dielectric anisotropy dependent on the frequency of the electric field which is used to align the molecules. Thus only one pair of electrodes is needed for an active switching, which is much faster than relaxation processes within the liquid crystal. The second approach is to create a directed polymer network inside the liquid crystal. Due to intermolecular forces the liquid crystals favor an alignment parallel to the network. An electric field can be used to reorient the liquid crystal molecules. The polymer network has only a small effect on the THz properties but allows a much faster relaxation compared to a relaxation of the liquid crystal alone. Therefore, faster switching speeds are possible and the design of the device can be simplified as only one pair of electrodes is needed. Even a continuously tuning from the ordinary to the extraordinary properties seen by the incoming THz wave is possible by a change of the applied voltage.

In conclusion, liquid crystals are expected to become one of the key elements in the development of switching devices at THz frequencies. The results of this work will not only help to gather a better and deeper understanding of the fundamental properties of liquid crystals at THz frequencies but novel concepts for faster switchable devices will also strongly benefit from the here presented investigations.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Vorländer, „Chemische Kristallographie der Flüssigkristalle“, *Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig* S. 89, 1924.
- [2] F. Reinitzer, „Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins“, *Monatsh. Chem.* **9**, S. 421–441, 1888.
- [3] M. Schadt, „Voltage-Dependent Optical Activity of a Twisted Nematic Liquid Crystal“, *Appl. Phys. Lett.* **18**, Nr. 4, S. 127, 1971.
- [4] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, „125 Jahre Flüssigkristalle - die wissenschaftliche Revolution im Wohnzimmer“, *Angew. Chemie* **125**, Nr. 34, S. 8960–8971, 2013.
- [5] P. G. Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [6] D.-K. Yang, S.-T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [7] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, M. Koch, „Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications“, *Laser Photon. Rev.* **5**, Nr. 1, S. 124–166, 2011.
- [8] N. Vieweg, „Eigenschaften und Anwendungen von Flüssigkristallen im Terahertz-Frequenzbereich“, Braunschweig, 2011.
- [9] O. Lehmann, „Über fließende Krystalle“, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **4**, S. 462, 1889.
- [10] G. Friedel, „Les états mésomorphes de la matière“, *Ann Phys.* **18**, S. 273–474, 1922.
- [11] V. Fréedericksz, a. Repiewa, „Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten“, *Zeitschrift für Phys.* **42**, Nr. 7, S. 532–546, 1927.
- [12] C. Oseen, „The theory of liquid crystals“, *Trans. Faraday Soc.* **29**, Nr. 1, S. 883–889, 1933.
- [13] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Springer Berlin Heidelberg, 1999.

- [14] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, „Diskotische Flüssigkristalle: Von der maßgeschneiderten Synthese zur Kunststoffelektronik“, *Angew. Chemie* **119**, Nr. 26, S. 4916–4973, 2007.
- [15] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [16] H. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals*, Springer New York, 2001.
- [17] H. Kikuchi, H. Higuchi, Y. Haseba, T. Iwata, „Fast Electro-Optical Switching in Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phases for Display Application“, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **38**, Nr. 1, S. 1737–1740, 2012.
- [18] V. Freedericksz, V. Zolina, „Forces causing the orientation of an anisotropic liquid“, *Transactions of the Faraday Society*, **29**, Nr. 140, S. 919, 1933.
- [19] C.-H. Wen, S. Gauza, S.-T. Wu, „Ultraviolet stability of liquid crystals containing cyano and isothiocyanato terminal groups“, *Liq. Cryst.* **31**, Nr. 11, S. 1479–1485, 2004.
- [20] S. Wu, I. Introduction, „Absorption measurements of liquid crystals in the ultraviolet , visible , and infrared“, *J. Appl. Phys.* **84**, Nr. 8, S. 4462–4465, 1998.
- [21] S.-T. Wu, E. Ramos, U. Finkenzeller, „Polarized UV spectroscopy of conjugated liquid crystals“, *J. Appl. Phys.* **68**, Nr. 1, S. 78, 1990.
- [22] S.-T. Wu, „A semiempirical model for liquid-crystal refractive index dispersions“, *J. Appl. Phys.* **69**, Nr. 4, S. 2080, 1991.
- [23] S. Somalingam, „Verbesserung der Schaltdynamik nematischer Flüssigkristalle für adaptive optische Anwendungen“, 2006.
- [24] S. Gauza, C.-H. Wen, B. Tan, S.-T. Wu, „UV Stable High Birefringence Liquid Crystals“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, Nr. 10, S. 7176–7180, 2004.
- [25] E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Kedzierski, Z. Raszewski, L. Jaroszwicz, R. Dąbrowski, M. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, K. Garbat, M. Olifierczuk, M. Sutkowski, K. Ogrodnik, P. Morawiak, E. Miszczyk, „High birefringence liquid crystal mixtures for electro-optical devices“, *Opt. Appl.* **XLII**, Nr. 1, S. 167–180, 2012.

-
- [26] R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, A. Ziółek, Ł. Szczuciński, Z. Stolarz, G. Sasnouski, V. Bezborodov, W. Lapanik, S. Gauza, S.-T. Wu, „Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures“, *Opto-Electronics Rev.* **15**, Nr. 1, S. 47–51, 2007.
- [27] L. Rao, Z. Ge, S.-T. Wu, „Emerging blue phase liquid crystal displays“, *Liq. Cryst.* **7775**, Nr. April, S. 77750Y–77750Y–6, 2010.
- [28] P. H. Siegel, „Terahertz technology“, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **50**, Nr. 3, S. 910–928, 2002.
- [29] M. Tonouchi, „Cutting-edge terahertz technology“, *Nat. Photonics* **1**, Nr. 2, S. 97–105, 2007.
- [30] N. Krumbholz, T. Hochrein, N. Vieweg, T. Hasek, K. Kretschmer, M. Bastian, M. Mikulics, M. Koch, „Monitoring polymeric compounding processes inline with THz time-domain spectroscopy“, *Polym. Test.* **28**, Nr. 1, S. 30–35, 2009.
- [31] S. F. Busch, T. Probst, L. Duschek, R. Wilk, M. Voitsch, F. Fender, S. Lubbecke, G. Gartner, V. P. Wallace, M. Koch, „Inline monitoring of paper thickness in an industrial setting“, in *2013 38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, S. 1–2, 2013.
- [32] C. Jördens, „Detection of foreign bodies in chocolate with pulsed terahertz spectroscopy“, *Opt. Eng.* **47**, Nr. 3, S. 037003, 2008.
- [33] T. Iwata, S. Yoshioka, S. Nakamura, Y. Mizutani, T. Yasui, „Prediction of the Thickness of a Thin Paint Film by Applying a Modified Partial-Least-Squares-1 Method to Data Obtained in Terahertz Reflectometry“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **34**, Nr. 10, S. 646–659, 2013.
- [34] C. Jördens, M. A. Scheller, B. Breitenstein, D. Selmar, M. Koch, „Evaluation of leaf water status by means of permittivity at terahertz frequencies“, *J. Biol. Phys.* **35**, Nr. 3, S. 255–64, 2009.
- [35] R. Piesiewicz, M. Jacob, M. Koch, J. Schoebel, T. Kurner, „Performance Analysis of Future Multigigabit Wireless Communication Systems at THz Frequencies With Highly Directive Antennas in Realistic Indoor Environments“, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **14**, Nr. 2, S. 421–430, 2008.
- [36] B. J. Bulkin, W. B. Lok, „Far-infrared Study of Intermolecular Azoxydianisole and 4-Methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline“, *J. Phys. Chem.* **77**, Nr. 3, S. 326–330, 1973.

- [37] E. Sciesinska, J. Sciesinski, J. Twardowski, J. a. Janik, „Absorption Spectra of p-Methoxy Benzylidene p-n-Butylaniline in the 80–400 cm⁻¹ Range at Temperatures Between -200 and 70°C“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, Nr. 1–2, S. 125–140, 1974.
- [38] S. Venugopalan, J. R. Fernandes, V. Surendranath, „Far-Infrared Absorption in the Highly Ordered Smectic Phases of TBBA“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, Nr. 1, S. 149–161, 1977.
- [39] M. Evans, R. Moutran, A. H. Price, „Dielectric properties, refractive index and far infrared spectrum of cholesteryl oleyl carbonate“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **71**, S. 1854, 1975.
- [40] S. Venugopalan, S. N. Prasad, „Submillimeter wave absorption in a homologous series of liquid crystals“, *J. Chem. Phys.* **71**, Nr. 12, S. 5293, 1979.
- [41] M. Heng, S. De-Heng, H. Jun, P. Yu-Feng, „Simulation study on terahertz vibrational absorption in liquid crystal compounds“, *Chinese Phys. B* **18**, Nr. 3, S. 1085–1088, 2009.
- [42] J. Nishizawa, T. Yamada, T. Sasaki, T. Tanabe, T. Wadayama, T. Tanno, K. Suto, „Terahertz dichroism of MBBA liquid crystal on rubbed substrate“, *Appl. Surf. Sci.* **252**, Nr. 12, S. 4226–4229, 2006.
- [43] Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, M. Yamashita, K. Kawase, „Terahertz spectroscopy in smectic phases of a bent-core molecule“, *Phys. Rev. E* **71**, Nr. 6, S. 061701, 2005.
- [44] M. Evans, M. Davies, I. Larkin, „Molecular motion and molecular interaction in the nematic and isotropic phases of a liquid crystal compound“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69**, S. 1011, 1973.
- [45] C. J. Reid, M. W. Evans, „Assignment of far infrared absorptions in liquid crystalline 4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl“, *Mol. Phys.* **40**, Nr. 6, S. 1523–1526, 1980.
- [46] G. J. Evans, J. K. Moscicki, M. W. Evans, „The Poley absorption in liquid crystals“, *J. Mol. Liq.* **32**, Nr. 2, S. 149–160, 1986.
- [47] M. Reuter, K. Garbat, N. Vieweg, B. M. Fischer, R. Dąbrowski, M. Koch, J. Dziaduszek, S. Urban, „Terahertz and optical properties of nematic mixtures composed of liquid crystal isothiocyanates, fluorides and cyanides“, *J. Mater. Chem. C* **1**, Nr. 29, S. 4457, 2013.

-
- [48] D. Turchinovich, P. Knobloch, G. Luessem, M. Koch, „THz time-domain spectroscopy on 4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-benzonitril“, *Proc. SPIE* **4463**, S. 65–70, 2001.
 - [49] R.-P. Pan, T.-R. Tsai, C.-Y. Chen, C.-L. Pan, „Optical Constants of Two Typical Liquid Crystals 5CB and PCH5 in the THz Frequency Range“, *J. Biol. Phys.* **29**, Nr. 2–3, S. 335–8, 2003.
 - [50] R.-P. Pan, T.-R. Tsai, C.-Y. Chen, C.-H. Wang, C.-L. Pan, „The Refractive Indices of Nematic Liquid Crystal 4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl in the THz Frequency Range“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **409**, Nr. 1, S. 137–144, 2004.
 - [51] N. Vieweg, M. K. Shakfa, B. Scherger, M. Mikulics, M. Koch, „THz Properties of Nematic Liquid Crystals“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **31**, Nr. 11, S. 1312–1320, 2010.
 - [52] N. Vieweg, M. K. Shakfa, M. Koch, „Molecular Terahertz Polarizability of PCH5, PCH7, and 5OCB“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **32**, Nr. 12, S. 1367–1370, 2011.
 - [53] N. Vieweg, M. Koch, „Terahertz properties of liquid crystals with negative dielectric anisotropy.“, *Appl. Opt.* **49**, Nr. 30, S. 5764–7, 2010.
 - [54] T.-T. Tang, R.-P. Pan, Y.-C. Wang, C.-L. Pan, „THz Time-Domain Spectroscopic Studies of a Ferroelectric Liquid Crystal in the SmA□ and SmC□ Phases“, *Ferroelectrics* **364**, Nr. 1, S. 72–77, 2008.
 - [55] R.-P. Pan, C.-F. Hsieh, C.-L. Pan, C.-Y. Chen, „Temperature-dependent optical constants and birefringence of nematic liquid crystal 5CB in the terahertz frequency range“, *J. Appl. Phys.* **103**, Nr. 9, S. 093523, 2008.
 - [56] R. Wilk, N. Vieweg, O. Kopschinski, T. Hasek, M. Koch, „THz Spectroscopy of Liquid Crystals from the CB Family“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **30**, Nr. 11, S. 1139–1147, 2009.
 - [57] N. Vieweg, M. A. Celik, S. Zakel, V. Gupta, G. Frenking, M. Koch, „Terahertz Absorption of Nematic Liquid Crystals“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **35**, Nr. 5, S. 478–485, 2014.
 - [58] N. Vieweg, B. M. Fischer, M. Reuter, P. Kula, R. Dąbrowski, M. a Celik, G. Frenking, M. Koch, P. U. Jepsen, „Ultrabroadband terahertz spectroscopy of a liquid crystal“, *Opt. Express* **20**, Nr. 27, S. 28249–56, 2012.

- [59] N. Vieweg, M. K. Shakfa, M. Koch, „BL037: A nematic mixture with high terahertz birefringence“, *Opt. Commun.* **284**, Nr. 7, S. 1887–1889, 2011.
- [60] H. Park, E. P. J. Parrott, F. Fan, M. Lim, H. Han, V. G. Chigrinov, E. Pickwell-MacPherson, „Evaluating liquid crystal properties for use in terahertz devices.“, *Opt. Express* **20**, Nr. 11, S. 11899–905, 2012.
- [61] M. Naftaly, R. Dudley, „Orientational dependence of THz optical constants, birefringence and dichroism of liquid crystals BL037 and GT3-23001“, *Opt. Mater. Express* **3**, Nr. 4, S. 459, 2013.
- [62] C.-S. Yang, C.-J. Lin, R.-P. Pan, C. T. Que, K. Yamamoto, M. Tani, C.-L. Pan, „The complex refractive indices of the liquid crystal mixture E7 in the terahertz frequency range“, *J. Opt. Soc. Am. B* **27**, Nr. 9, S. 1866, 2010.
- [63] C. Weickhmann, R. Jakoby, E. Constable, R. a. Lewis, „Time-domain spectroscopy of novel nematic liquid crystals in the terahertz range“, *2013 38th Int. Conf. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* S. 1–2, 2013.
- [64] U. Chodorow, J. Parka, O. Chojnowska, „Liquid Crystal Materials in THz Technologies“, *Photonics Lett. Pol.* **4**, Nr. 3, S. 112–114, 2012.
- [65] U. Chodorow, J. Parka, P. Kula, J. Herman, O. Chojnowska, R. Dąbrowski, V. G. Chigrinov, „Terahertz properties of fluorinated liquid crystals“, *Liq. Cryst.* **40**, Nr. 11, S. 1586–1590, 2013.
- [66] M. Oh-E, H. Yokoyama, M. Koeberg, E. Hendry, M. Bonn, „High-frequency dielectric relaxation of liquid crystals: THz time-domain spectroscopy of liquid crystal colloids“, *Opt. Express* **14**, Nr. 23, S. 11433–41, 2006.
- [67] M. Reuter, N. Vieweg, B. M. Fischer, M. Mikulicz, M. Koch, K. Garbat, R. Dąbrowski, „Highly birefringent, low-loss liquid crystals for terahertz applications“, *APL Mater.* **1**, Nr. 1, S. 012107, 2013.
- [68] U. Chodorow, J. Parka, K. Garbat, N. Palka, K. Czuprynski, „Spectral investigation of nematic liquid crystals with high optical anisotropy at THz frequency range“, *Phase Transitions* **85**, Nr. 4, S. 337–344, 2012.
- [69] B. Scherger, M. A. Scheller, C. Jansen, M. Koch, „THz Lenses Made by Compression Molding of Micro- Powders“, *Appl. Opt.* **50**, S. 2256–2262, 2011.

-
- [70] C. Jansen, S. Wietzke, V. Astley, D. M. Mittleman, M. Koch, „Mechanically flexible polymeric compound one-dimensional photonic crystals for terahertz frequencies“, *Appl. Phys. Lett.* **96**, S. 111108, 2010.
- [71] B. Scherger, M. A. Scheller, N. Vieweg, S. T. Cundiff, M. Koch, „Paper terahertz wave plates“, *Opt. Express* **19**, Nr. 25, S. 24884–9, 2011.
- [72] G. Gallot, S. P. Jamison, R. W. McGowan, D. Grischkowsky, „Terahertz waveguides“, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, Nr. 5, S. 851–863, 2000.
- [73] C. Jördens, K. L. Chee, I. A. I. Al-Naib, I. Pupeza, S. Peik, G. Wenke, M. Koch, „Dielectric fibres for low-loss transmission of millimetre waves and its application in couplers and splitters“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **31**, Nr. 2, S. 214–220, 2010.
- [74] H. Němec, P. Kuzel, L. Duvillaret, A. Pashkin, M. Dressel, M. T. Sebastian, H. Nemec, P. Kuzel, L. Duvillaret, A. Pashkin, M. Dressel, M. T. Sebastian, „Highly tunable photonic crystal filter for the terahertz range“, *Opt. Lett.* **30**, Nr. 5, S. 549–551, 2005.
- [75] S. H. Lee, M. Choi, T. T. Kim, S. Lee, M. Liu, X. Yin, H. K. Choi, S. S. Lee, C. G. Choi, S. Y. Choi, X. Zhang, B. Min, „Gate-controlled active graphene metamaterials at terahertz frequencies“, *Nat. Mater.* **11**, S. 936–941, 2012.
- [76] Y. Monnai, K. Altmann, C. Jansen, H. Hillmer, M. Koch, H. Shinoda, „Terahertz beam steering and variable focusing using programmable diffraction gratings.“, *Opt Express* **21**, Nr. 2, S. 2347–2354, 2013.
- [77] T. Kleine-Ostmann, K. Pierz, G. Hein, P. Dawson, M. Koch, „Audio signal transmission over THz communication channel using semiconductor modulator“, *Electron. Lett.* **40**, S. 124, 2004.
- [78] C.-Y. Chen, C.-F. Hsieh, Y.-F. Lin, R.-P. Pan, C.-L. Pan, „Magnetically tunable room-temperature 2 pi liquid crystal terahertz phase shifter“, *Opt. Express* **12**, Nr. 12, S. 2625–30, 2004.
- [79] C. W. Berry, J. Moore, M. Jarrahi, „Design of reconfigurable metallic slits for terahertz beam modulation“, *Opt. Express* **19**, Nr. 2, S. 1236–1245, 2011.
- [80] M. Rahm, J.-S. Li, W. J. Padilla, „THz Wave Modulators: A Brief Review on Different Modulation Techniques“, *J Infrared Milli Terahz Waves* **34**, Nr. 1, S. 1–27, 2013.

-
- [81] R. Wilk, N. Vieweg, O. Kopschinski, M. Koch, „Liquid crystal based electrically switchable Bragg structure for THz waves“, *Opt. Express* **17**, Nr. 9, S. 7377, 2009.
- [82] D. C. Zografopoulos, R. Beccherelli, „Liquid-crystal tunable fishnet terahertz metamaterials“, in *2014 Fotonica AEIT Italian Conference on Photonics Technologies, Fotonica AEIT 2014*, S. 1–4, 2014.
- [83] C.-Y. Chen, C. Pan, C.-F. Hsieh, Y.-F. Lin, R.-P. Pan, „Liquid crystal based terahertz tunable Lyot filter“, *Appl. Phys. Lett.* **88**, Nr. 10, S. 101107, 2006.
- [84] N. Vieweg, N. Born, I. Al-Naib, M. Koch, „Electrically Tunable Terahertz Notch Filters“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **33**, Nr. 3, S. 327–332, 2012.
- [85] Y. Zhou, J. Zhang, P. Gu, „Terahertz flat-top polarization filter based on liquid crystal cavities“, *Passiv. Components Fiber-Based Devices VIII, Proc. SPIE* **830722**, 2011.
- [86] I.-C. C. Ho, C.-L. L. Pan, C.-F. F. Hsieh, R.-P. P. Pan, „Liquid-crystal based terahertz tunable Solc filter“, *Opt. Lett.* **33**, Nr. 13, S. 1401–1403, 2008.
- [87] C.-F. F. Hsieh, Y.-C. C. Lai, R.-P. P. Pan, C.-L. L. Pan, „Polarizing terahertz waves with nematic liquid crystals“, *Opt. Lett.* **33**, Nr. 11, S. 1174–1176, 2008.
- [88] T. Kumagai, R. Ito, H. Yoshida, A. Fujii, T. Nose, M. Ozaki, „Liquid crystal quarter wave plate using a PEDOT : PSS electrode in the terahertz region“, in *Proc. of ILCC, Mainz*, 2012.
- [89] C.-J. J. Lin, Y.-T. T. Li, C.-F. F. Hsieh, R.-P. P. Pan, C.-L. L. Pan, „Manipulating terahertz wave by a magnetically tunable liquid crystal phase grating“, *Opt. Express* **16**, Nr. 5, S. 2995–3001, 2008.
- [90] Y. Yuan, J. He, J. Liu, J. Yao, „Electrically controlled broadband THz switch based on liquid- crystal-filled multi-layer metallic grating structures“, *J. Phys. Conf. Ser.* **276**, S. 12228, 2011.
- [91] H. Li, C. Zhu, K. Liu, X. Zhang, F. Ling, T. Zhang, X. Shen, C. Zhang, S. Ruan, „Terahertz electrically controlled nematic liquid crystal lens“, *Infrared Phys. Technol.* **54**, Nr. 5, S. 439–444, 2011.
- [92] S. a Jewell, E. Hendry, T. H. Isaac, J. R. Sambles, „Tuneable Fabry–Perot etalon for terahertz radiation“, *New J. Phys.* **10**, Nr. 3, S. 033012, 2008.

-
- [93] B. Scherger, M. Reuter, M. A. Scheller, K. Altmann, N. Vieweg, R. Dąbrowski, J. A. Deibel, M. Koch, „Discrete Terahertz Beam Steering with an Electrically Controlled Liquid Crystal Device“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **33**, Nr. 11, S. 1117–1122, 2012.
 - [94] H. Zhang, P. Guo, P. Chen, S. Chang, J. Yuan, „Liquid-crystal-filled photonic crystal for terahertz switch and filter“, *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, Nr. 1, S. 101, 2008.
 - [95] Z. Ghattan, T. Hasek, R. Wilk, M. Shahabadi, M. Koch, „Sub-terahertz on–off switch based on a two-dimensional photonic crystal infiltrated by liquid crystals“, *Opt. Commun.* **281**, Nr. 18, S. 4623–4625, 2008.
 - [96] R. Ito, H. Asanuma, T. Kumagai, H. Yoshida, K. Takeya, T. Nose, M. Ozaki, M. Tonouchi, „Introduction of LC material to diffraction type THz device“, *Proc. ILCC 2012 Mainz* .
 - [97] R. Ito, T. Kumagai, H. Yoshida, K. Takeya, M. Ozaki, M. Tonouchi, T. Nose, „THz Nematic Liquid Crystal Devices Using Stacked Membrane Film Layers“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **543**, Nr. 1, S. 77–84, 2011.
 - [98] W. Hu, R. Dickie, R. Cahill, H. Gamble, Y. Ismail, V. Fusco, D. Linton, N. Grant, S. Rea, „Liquid crystal tunable mm wave frequency selective surface“, *IEEE Microw. Wirel. Components Lett.* **17**, Nr. 9, S. 667–669, 2007.
 - [99] N. Chikhi, E. Di Gennaro, E. Esposito, A. Andreone, *A study of tunable metamaterial devices for the THz region in: Terahertz and Mid Infrared Radiation*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
 - [100] J. H. Woo, E. Choi, B. Kang, E. S. Kim, J. Kim, Y. U. Lee, T. Y. Hong, J. H. Kim, I. Lee, Y. H. Lee, J. W. Wu, „Anisotropic change in THz resonance of planar metamaterials by liquid crystal and carbon nanotube“, *Opt. Express* **20**, Nr. 14, S. 15440–51, 2012.
 - [101] Z. Liu, C.-Y. Huang, H. Liu, X. Zhang, C. Lee, „Resonance enhancement of terahertz metamaterials by liquid crystals/indium tin oxide interfaces“, *Opt. Express* **21**, Nr. 5, S. 6519–25, 2013.
 - [102] O. Buchnev, J. Wallauer, M. Walther, M. Kaczmarek, N. I. Zheludev, V. A. Fedotov, „Controlling intensity and phase of terahertz radiation with an optically thin liquid crystal-loaded metamaterial“, *Appl. Phys. Lett.* **103**, Nr. 14, S. 141904, 2013.
 - [103] D. Shrekenhamer, W.-C. Chen, W. J. Padilla, „Liquid Crystal Tunable Metamaterial Absorber“, *Phys. Rev. Lett.* **110**, Nr. 17, S. 177403, 2013.

- [104] C.-L. Chang, W.-C. Wang, H.-R. Lin, F. Ju Hsieh, Y.-B. Pun, C.-H. Chan, „Tunable terahertz fishnet metamaterial“, *Appl. Phys. Lett.* **102**, Nr. 15, S. 151903, 2013.
- [105] H.-Y. Wu, C.-F. F. Hsieh, T.-T. T. Tang, R. P. Pan, C. L. Pan, „Electrically tunable room-temperature 2π liquid crystal terahertz phase shifter“, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **18**, Nr. 14, S. 1488–1490, 2006.
- [106] M. Koeberle, M. Hoefle, A. Gaebler, A. Penirschke, R. Jakoby, „Liquid crystal phase shifter for terahertz frequencies with quasi-orthogonal electrical bias field“, *Proc. IRMMW, Houst.* 2011.
- [107] C.-S. Yang, T.-T. Tang, P.-H. Chen, R.-P. Pan, P. Yu, C.-L. Pan, „High-Transmittance Liquid-Crystal Tunable Terahertz Phase Shifter Using Novel Transparent Electrodes“, *Front. Opt.* 2013 **1**, S. FW1A.8, 2013.
- [108] X. Lin, J. Wu, W. Hu, Z. Zheng, Z. Wu, G. Zhu, F. Xu, B. Jin, Y. Lu, „Self-polarizing terahertz liquid crystal phase shifter“, *AIP Adv.* **1**, Nr. 3, S. 032133, 2011.
- [109] Y. Wu, X. Ruan, C. Chen, Y. J. Shin, Y. Lee, J. Liu, Y. Chen, K. Yang, X. Zhang, J. Ahn, „Graphene / liquid crystal based terahertz phase shifters“, *Opt. Express* **21**, Nr. 18, S. 21395–21402, 2013.
- [110] N. Vieweg, A. Deninger, „Terahertz waves and liquid crystals: prospects and challenges“, in *Proceedings of SPIE*, **8642**, S. 86420K, 2013.
- [111] E. Brown, K. McIntosh, K. Nichols, CL, „Photomixing up to 3.8 THz in low-temperature-grown GaAs“, *Appl. Phys. Lett.* **66**, Nr. 3, S. 285–287, 1995.
- [112] S. Verghese, K. a. McIntosh, S. Calawa, W. F. Dinatale, E. K. Duerr, K. a. Molvar, „Generation and detection of coherent terahertz waves using two photomixers“, *Appl. Phys. Lett.* **73**, Nr. 26, S. 3824–3826, 1998.
- [113] D. Grischkowsky, S. Keiding, M. Van Exter, C. Fattinger, „Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors“, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, Nr. 10, S. 2006, 1990.
- [114] B. M. Fischer, M. C. Hoffmann, H. Helm, R. Wilk, F. Rutz, T. Kleine-Ostmann, M. Koch, P. U. Jepsen, „Terahertz time-domain spectroscopy and imaging of artificial RNA“, *Opt. Express* **13**, Nr. 14, S. 5205–15, 2005.
- [115] K. Sakai, *Terahertz Optoelectronics*, Berlin: Springer, 2005.

-
- [116] H. Němec, A. Pashkin, P. Kužel, M. Khazan, S. Schnüll, I. Wilke, „Carrier dynamics in low-temperature grown GaAs studied by terahertz emission spectroscopy“, *J. Appl. Phys.* **90**, Nr. 3, S. 1303, 2001.
- [117] S. R. Systems, „DSP Lock-in Amplifier Model Sr830.“ 2011.
- [118] M. Exter, C. Fattinger, D. Grischkowsky, „Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor.“, *Opt. Lett.* **14**, Nr. 20, S. 1128–30, 1989.
- [119] N. Vieweg, F. Rettich, A. Deninger, H. Roehle, R. Dietz, T. Göbel, M. Schell, „Terahertz-time domain spectrometer with 90 dB peak dynamic range“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **35**, Nr. 10, S. 823–832, 2014.
- [120] Q. Wu, X.-C. Zhang, „7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor“, *Appl. Phys. Lett.* **70**, Nr. 14, S. 1784, 1997.
- [121] R. Huber, a. Brodschelm, F. Tauser, a. Leitenstorfer, „Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz“, *Appl. Phys. Lett.* **76**, Nr. 22, S. 3191, 2000.
- [122] H. J. Bakker, G. C. Cho, H. Kurz, Q. Wu, X.-C. Zhang, „Distortion of terahertz pulses in electro-optic sampling“, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, Nr. 6, S. 1795, 1998.
- [123] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss, W. H. Knox, „Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory“, *J. Opt. Soc. Am. B* **74**, Nr. 11, S. 1516–1518, 1999.
- [124] X. Xie, J. Dai, X. C. Zhang, „Coherent control of THz wave generation in ambient air“, *Phys. Rev. Lett.* **96**, Nr. FEBRUARY, S. 1–4, 2006.
- [125] D. J. Cook, R. M. Hochstrasser, „Intense terahertz pulses by four-wave rectification in air“, *Opt. Lett.* **25**, Nr. 16, S. 1210–2, 2000.
- [126] M. Kress, T. Löffler, S. Eden, M. Thomson, H. G. Roskos, „Terahertz-pulse generation by photoionization of air with laser pulses composed of both fundamental and second-harmonic waves.“, *Opt. Lett.* **29**, Nr. 10, S. 1120–2, 2004.
- [127] J. Dai, X. Xie, X.-C. Zhang, „Detection of Broadband Terahertz Waves with a Laser-Induced Plasma in Gases“, *Phys. Rev. Lett.* **97**, Nr. 10, S. 103903, 2006.

- [128] F. A. Johnson, „Lattice Absorption Bands in Silicon“, *Proc. Phys. Soc.* **73**, S. 265–272, 2002.
- [129] A. Dreyhaupt, S. Winnerl, T. Dekorsy, M. Helm, „High-intensity terahertz radiation from a microstructured large-area photoconductor“, *Appl. Phys. Lett.* **86**, Nr. 12, S. 121114, 2005.
- [130] A. Dreyhaupt, S. Winnerl, M. Helm, T. Dekorsy, „Optimum excitation conditions for the generation of high-electric-field terahertz radiation from an oscillator-driven photoconductive device“, *Opt. Lett.* **31**, Nr. 10, S. 1546, 2006.
- [131] M. C. Hoffmann, J. A. Fülöp, „Intense ultrashort terahertz pulses: generation and applications“, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, Nr. 8, S. 083001, 2011.
- [132] M. Nagai, M. Jewariya, Y. Ichikawa, H. Ohtake, T. Sugiura, Y. Uehara, K. Tanaka, „Broadband and high power terahertz pulse generation beyond excitation bandwidth limitation via χ^2 cascaded processes in LiNbO₃“, *Opt. Express* **17**, Nr. 14, S. 11543–9, 2009.
- [133] J. Hebling, K.-L. Yeh, M. C. Hoffmann, B. Bartal, K. A. Nelson, „Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities“, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, Nr. 7, S. B6, 2008.
- [134] J. Hebling, G. Almasi, I. Kozma, J. Kuhl, „Velocity matching by pulse front tilting for large area THz-pulse generation“, *Opt. Express* **10**, Nr. 21, S. 1161, 2002.
- [135] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, K. Tanaka, „Single-cycle terahertz pulses with amplitudes exceeding 1 MV/cm generated by optical rectification in LiNbO₃“, *Appl. Phys. Lett.* **98**, Nr. 9, S. 091106, 2011.
- [136] S.-W. Huang, E. Granados, W. R. Huang, K.-H. Hong, L. E. Zapata, F. X. Kärtner, „High conversion efficiency, high energy terahertz pulses by optical rectification in cryogenically cooled lithium niobate“, *Opt. Lett.* **38**, Nr. 5, S. 796–8, 2013.
- [137] M. Jewariya, M. Nagai, K. Tanaka, „Enhancement of terahertz wave generation by cascaded χ^2 processes in LiNbO₃“, *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, Nr. 9, S. A101, 2009.
- [138] M. C. Hoffmann, N. C. Brandt, H. Y. Hwang, K.-L. Yeh, K. A. Nelson, „Terahertz Kerr effect“, *Appl. Phys. Lett.* **95**, Nr. 23, S. 231105, 2009.

-
- [139] M. Zalkovskij, A. C. Strikwerda, K. Iwaszczuk, A. Popescu, D. Savastru, R. Malureanu, A. V. Lavrinenko, P. U. Jepsen, „Terahertz-induced Kerr effect in amorphous chalcogenide glasses“, *Appl. Phys. Lett.* **103**, Nr. 22, S. 221102, 2013.
 - [140] A. E. Costley, K. H. Hursey, G. F. Neill, J. M. Ward, „Free-standing fine-wire grids: Their manufacture, performance, and use at millimeter and submillimeter wavelengths“, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, S. 979–981, 1977.
 - [141] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, L. Akcelrud, „Polyethylene characterization by FTIR“, *Polym. Test.* **21**, S. 557–563, 2002.
 - [142] I. Pupeza, R. Wilk, M. Koch, „Highly accurate optical material parameter determination with THz time-domain spectroscopy“, *Opt. Express* **15**, Nr. 7, S. 4335–50, 2007.
 - [143] M. A. Scheller, C. Jansen, M. Koch, „Analyzing sub-100- μm samples with transmission terahertz time domain spectroscopy“, *Opt. Commun.* **282**, Nr. 7, S. 1304–1306, 2009.
 - [144] M. A. Scheller, „Data extraction from terahertz time domain spectroscopy measurements“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **35**, Nr. 8, S. 638–648, 2014.
 - [145] Menlo Systems GmbH, „TeraLyzer“, www.menlosystems.com.
 - [146] R. Wilk, I. Pupeza, R. Cernat, M. Koch, „Highly Accurate THz Time-Domain Spectroscopy of Multilayer Structures“, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **14**, Nr. 2, S. 392–398, 2008.
 - [147] W. Withayachumnankul, B. M. Fischer, H. Lin, D. Abbott, „Uncertainty in terahertz time-domain spectroscopy measurement“, *J. Opt. Soc. Am. B* **25**, Nr. 6, S. 1059–1072, 2008.
 - [148] G. Blom, *Probability and Statistics: Theory and Applications*, Springer Berlin, 1989.
 - [149] P. U. Jepsen, B. M. Fischer, „Dynamic range in terahertz time-domain transmission and reflection spectroscopy“, *Opt. Lett.* **30**, Nr. 1, S. 29, 2005.
 - [150] S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, T. Jung, D. Kraft, S. Chatterjee, B. M. Fischer, M. Koch, „Terahertz spectroscopy on polymers: A review of morphological studies“, *J. Mol. Struct.* **1006**, Nr. 1–3, S. 41–51, 2011.

- [151] R. E. Michel, G. W. Smith, „Dependence of birefringence threshold voltage on dielectric anisotropy in a nematic liquid crystal“, *J. Appl. Phys.* **45**, Nr. 8, S. 3234–3236, 1974.
- [152] S. Gauza, C.-H. Wen, B. Wu, S.-T. Wu, A. Spadlo, R. Dąbrowski, „High figure-of-merit nematic mixtures based on totally unsaturated isothiocyanate liquid crystals“, *Liq. Cryst.* **33**, Nr. 6, S. 705–710, 2006.
- [153] M. Hird, „Fluorinated liquid crystals--properties and applications.“, *Chem. Soc. Rev.* **36**, Nr. 12, S. 2070–2095, 2007.
- [154] R. Dąbrowski, P. Kula, J. Herman, „High Birefringence Liquid Crystals“, *Crystals* **3**, Nr. 3, S. 443–482, 2013.
- [155] S.-T. Wu, C.-S. Wu, „A three-band model for liquid-crystal birefringence dispersion“, *J. Appl. Phys.* **66**, Nr. 1989, S. 5297, 1989.
- [156] D. a. Dunmur, M. R. Manterfield, W. H. Miller, J. K. Dunleavy, „The Dielectric and Optical Properties of the Homologous Series of Cyano-Alkyl-Biphenyl Liquid Crystals“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, Nr. 1, S. 127–144, 1978.
- [157] A. Spadło, R. Dąbrowski, M. Filipowicz, M. Bogum, S. Gauza, S.-T. Wu, in *Proceedings of the XVIth Conference on Liquid Crystals*, S. 53–58, 2007.
- [158] G. W. Gray, A. Mosley, „Trends in the nematic-isotropic liquid transition temperatures for the homologous series of 4-n-alkoxy- and 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyls“, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2**, S. 97–102, 1976.
- [159] P. Yeh, C. Gu, *Optics of liquid crystal displays*, WILEY-VCH, 2009.
- [160] J. D. Margerum, C. I. Van Ast, G. D. Myer, W. H. Smith, „Experimental Methods for Determining the Eutectic Composition of a Multi-Component Liquid Crystal Mixture“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **198**, Nr. March 2015, S. 29–36, 1991.
- [161] L. M. Blinov, V. G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, New York, NY: Springer New York, 1994.
- [162] I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [163] N. Vieweg, C. Jansen, M. K. Shakfa, M. A. Scheller, N. Krumbholz, R. Wilk, M. Mikulics, M. Koch, „Molecular properties of liquid crystals in the terahertz frequency range“, *Opt. Express* **18**, Nr. 6, S. 6097–107, 2010.

-
- [164] U. Chodorow, J. Parka, K. Garbat, N. Pałka, K. Czupryński, L. Jaroszewicz, „Spectral Properties of Nematic Liquid Crystal Mixtures Composed with Long and Short Molecules in THz Frequency Range“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **561**, Nr. 1, S. 74–81, 2012.
- [165] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [166] M. J. Frisch et al, „Gaussian 09.“ Gaussian Inc. Wallingford CT 2009, 2009.
- [167] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, „Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations“, *J. Chem. Phys.* **105**, Nr. 22, S. 9982, 1996.
- [168] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, D. of Physics, N. O. L. 70118 J. Quantum Theory Group Tulane University, „Generalized Gradient Approximation Made Simple“, *Phys. Rev. Lett.* **77**, Nr. 18, S. 3865–3868, 1996.
- [169] J. P. Poley, „Microwave dispersion of some polar liquids“, *Appl. Sci. Res. Sect. B* **4**, Nr. 1, S. 337–387, 1955.
- [170] I. Dierking, G. Andersson, L. Komitov, S. T. Lagerwall, B. Stebler, „Pyroelectric measurements on selected compounds with rich liquid crystalline polymorphism“, *Ferroelectrics* **193**, Nr. 1, S. 1–19, 1997.
- [171] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [172] I.-C. Khoo, S.-T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993.
- [173] I. C. Khoo, „Nonlinear optics of liquid crystalline materials“, *Phys. Rep.* **471**, Nr. 5–6, S. 221–267, 2009.
- [174] A. Usman, T. Uwada, H. Masuhara, „Optical reorientation and trapping of nematic liquid crystals leading to the formation of micrometer-sized domain“, *J. Phys. Chem. C* **115**, Nr. 24, S. 11906–11913, 2011.
- [175] I. C. Khoo, S. Zhao, „Multiple Time Scales Optical Nonlinearities of Liquid Crystals for Optical-Terahertz-Microwave Applications“, **147**, Nr. May, S. 37–56, 2014.
- [176] D. Turchinovich, „Study of Ultrafast Polarization and Carrier Dynamics in Semiconductor Nanostructures : a THz Spectroscopy Approach“, 2004.

- [177] K. Milenko, T. R. Wolinski, P. P. Shum, D. J. J. Hu, „Temperature-sensitive photonic liquid crystal fiber modal interferometer“, *IEEE Photonics J.* **4**, Nr. 5, S. 1855–1860, 2012.
- [178] G. Gallot, D. Grischkowsky, „Electro-optic detection of terahertz radiation“, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, Nr. 8, S. 1204, 1999.
- [179] R. del Coso, J. Solis, „Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media“, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, Nr. 3, S. 640–644, 2004.
- [180] Q. Zhong, „Optical Kerr Effect Spectroscopy of Simple Liquids“, University of Maryland, 2009.
- [181] F. W. Deeg, J. J. Stankus, S. R. Greenfield, V. J. Newell, M. D. Fayer, „Anisotropic reorientational relaxation of biphenyl: Transient grating optical Kerr effect measurements“, *J. Chem. Phys.* **90**, Nr. 12, S. 6893, 1989.
- [182] W. Li, L. Sarger, L. Canioni, P. Segonds, F. Adamietz, A. Ducasse, „Time-resolved cross-induced beam deformation: application to the determination of the femtosecond nonlinear processes involved in CS₂“, *Opt. Commun.* **132**, Nr. 5–6, S. 583–592, 1996.
- [183] F. W. Deeg, S. R. Greenfield, J. J. Stankus, V. J. Newell, M. D. Fayer, „Nonhydrodynamic molecular motions in a complex liquid: Temperature dependent dynamics in pentylcyanobiphenyl“, *J. Chem. Phys.* **93**, Nr. 5, S. 3503, 1990.
- [184] H. C. Hsueh, H. Vass, F. N. Pu, S. J. Clark, W. C. K. Poon, J. Crain, „Low-frequency dynamics of liquid crystals“, *Europhys. Lett.* **38**, Nr. 2, S. 107–112, 2007.
- [185] H. J. Coles, „Laser and Electric Field Induced Birefringence Studies on the Cyanobiphenyl Homologues“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **49**, Nr. 3, S. 67–74, 1978.
- [186] G. K. L. Wong, Y. R. Shen, „Optical-Field-Induced Ordering in the Isotropic Phase of a Nematic Liquid Crystal“, *Phys. Rev. Lett.* **30**, Nr. 19, S. 895–897, 1972.
- [187] P. Palffy-muhoray, T. Wei, W. Zhao, „Z-Scan Measurements on Liquid Crystals: Some Considerations and Results“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **251**, Nr. 1, S. 19–31, 1994.
- [188] K. a. I. Marusii T.Ya, Reznikov Yu.A., Reshetnyak V.Yu, Soskin M.S., U. Ssr, „Scattering of light by nematic liquid crystals in cells with a finite energy of the anchoring of the director to the walls“, *Jetp* **64**, Nr. September 1986, S. 502–507, 1986.

-
- [189] N. Horiuchi, „Terahertz technology: Endless applications“, *Nat. Photonics* **4**, Nr. 3, S. 140–140, 2010.
- [190] J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, D. Zimdars, „THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs“, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, Nr. 7, S. S266–S280, 2005.
- [191] L. Ohrström, A. Bitzer, M. Walther, F. J. Rühli, „Technical note: Terahertz imaging of ancient mummies and bone.“, *Am. J. Phys. Anthropol.* **142**, Nr. 3, S. 497–500, 2010.
- [192] T. Kleine-Ostmann, T. Nagatsuma, „A Review on Terahertz Communications Research“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **32**, Nr. 2, S. 143–171, 2011.
- [193] K. R. Daly, N. Podoliak, O. Buchnev, M. Kaczmarek, G. D’Alessandro, „Optimal liquid crystal modulation controlled by surface alignment and anchoring strength“, *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, Nr. 8, S. 2166, 2012.
- [194] S.-T. Wu, A. M. Lackner, U. Efron, „Optimal operation temperature of liquid crystal modulators.“, *Appl. Opt.* **26**, Nr. 16, S. 3441–5, 1987.
- [195] O. Catanescu, L.-C. Chien, „High birefringence difluoroisothiocyanate biphenyl tolane liquid crystals“, *Liq. Cryst.* **33**, Nr. 1, S. 115–120, 2006.
- [196] S. Gauza, Y. Zhao, T. Le Cor, S.-T. Wu, J. Dziaduszek, G. Sasnouski, R. Dabrowski, L.-C. Chien, „Enhancing Birefringence by Doping Fluorinated Phenyltolanes“, *J. Disp. Technol.* **2**, Nr. 4, S. 327–332, 2006.
- [197] S. Gauza, Y. Zhao, T. Le Cor, S.-T. Wu, A. Ziółek, R. Dąbrowski, O. Catanescu, L.-C. Chien, C.-S. Hsu, „High Figure-of-Merit Laterally Fluorinated Biphenyltolane-Isothiocyanates“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **479**, Nr. 1, S. 169/[1207]–179/[1217], 2007.
- [198] S. Gauza, A. Parish, S.-T. Wu, A. Spadło, R. Dabrowski, „Fast switching near a smectic-to-nematic phase transition“, *Liq. Cryst.* **35**, Nr. 6, S. 711–717, 2008.
- [199] S. Gauza, S.-T. Wu, A. Spadło, R. Dąbrowski, „High Performance Room Temperature Nematic Liquid Crystals Based on Laterally Fluorinated Isothiocyanato-Tolanes“, *J. Disp. Technol.* **2**, Nr. 3, S. 247–253, 2006.
- [200] J. Dziaduszek, R. Dąbrowski, A. Ziółek, S. Gauza, S.-T. Wu, „Syntheses and mesomorphic properties of laterally fluorinatedphenyl isothiocyanatotolanes and their high birefringent mixtures“, *Opto-Electronics Rev.* **17**, Nr. 1, S. 20–24, 2009.

- [201] R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Garbat, M. Filipowicz, S. Urban, S. Gauza, G. Sasnouski, „Synthesis and mesogenic properties of three- and four-ring compounds with a fluoroisothiocyanatobiphenyl moiety“, *Liq. Cryst.* **37**, Nr. 12, S. 1529–1537, 2010.
- [202] S. Tripathi, „Design and synthesis of liquid crystals with controlled absorption properties in the midwave infrared region“, Kent University, 2014.
- [203] A. Ziółek, R. Dąbrowski, A. Spadło, P. Kula, K. Kenig, S. Gauza, S.-T. Wu, V. Lapanki, in *Proceedings of the XVIth Conference on Liquid Crystals*, S. 71–76, 2007.
- [204] A. Spadło, R. Dąbrowski, Z. Stolarz, J. Przedmojski, S. Gauza, C. Y. H. Fan, S.-T. Wu, „Synthesis, mesomorphic and optical properties of isothiocyanatotolanes“, *Liq. Cryst.* **30**, Nr. 2, S. 191–198, 2003.
- [205] S. Gauza, C.-H. Wen, S.-T. Wu, N. Janarthanan, C.-S. Hsu, „Super High Birefringence Isothiocyanato Biphenyl-Bistolane Liquid Crystals“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, Nr. 11A, S. 7634–7638, 2004.
- [206] S.-T. Wu, „Absorption measurements of liquid crystals in the ultraviolet, visible, and infrared“, *J. Appl. Phys.* **84**, Nr. 8, S. 4462, 1998.
- [207] O. Trushkevych, H. Xu, T. Lu, J. A. Zeitler, R. Rungsawang, F. Gölden, N. Collings, W. a Crossland, „Broad spectrum measurement of the birefringence of an isothiocyanate based liquid crystal.“, *Appl. Opt.* **49**, Nr. 28, S. 5212, 2010.
- [208] D. a. Dunmur, D. a. Hitchen, H. Xi-jun, „The Physical and Molecular Properties of Some Nematic Fluorobiphenylalkanes“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140**, Nr. February 2015, S. 303–318, 1986.
- [209] T. Göbel, P. Meissner, A. Gaebler, M. Koeberle, S. Mueller, R. Jakoby, „Dual-Frequency Switching Liquid Crystal Based Tunable THz Filter“, *Conf. Lasers Electro-Optics/International Quantum Electron. Conf.* S. CThFF4, 2009.
- [210] M. Oh-e, „In-plane switching electro-optical effect of nematic liquid crystals“, *Liq. Cryst. Today* **10**, Nr. March 2015, S. 6–10, 2001.
- [211] I. Dierking, „Polymer Network-Stabilized Liquid Crystals“, *Adv. Mater.* **12**, Nr. 3, S. 167–181, 2000.
- [212] I. Dierking, „Recent developments in polymer stabilised liquid crystals“, *Polym. Chem.* **1**, Nr. 8, S. 1153, 2010.

-
- [213] T. Ito, M. Honma, T. Nose, „Fundamental properties of extremely thick PDLC by using porous PMMA materials“, in *IDW'10 - Proceedings of the 17th International Display Workshops*, S. 67–68, 2010.
- [214] T. Nose, T. Ito, T. Watanabe, K. Ito, S. Yanagihara, R. Ito, M. Honma, „Preparation of porous polymer materials for bulky liquid crystal devices“, in *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, S. 827909–827909–8, 2012.
- [215] T. Ito, R. Ito, M. Honma, T. Watanabe, K. Ito, S. Yanagihara, T. Nose, „Polymer matrix type of liquid crystals for MMW and THz application“, *2011 Int. Conf. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* S. 1–2, 2011.
- [216] K. Altmann, M. Reuter, K. Garbat, M. Koch, R. Dąbrowski, I. Dierking, „Polymer stabilized liquid crystal phase shifter for terahertz waves“, *Opt. Express* **21**, Nr. 10, S. 67–68, 2013.

Liste der Veröffentlichungen

Beiträge in Fachzeitschriften

- M. Abdul-Munaim, M. Reuter, M. Koch, D. G. Watson, „Distinguishing Gasoline Engine Oils of Different Viscosities Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **36**, Nr. 7, S. 687–696, 2015.
- M. Fischer, S. Wietzke, M. Reuter, O. Peters, R. Gente, C. Jansen, N. Vieweg, M. Koch, „Investigating Material Characteristics and Morphology of Polymers Using Terahertz Technologies“, *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **3**, Nr. 3, S. 259–268, 2013.
- M. Reuter, K. Garbat, N. Vieweg, B. M. Fischer, R. Dąbrowski, M. Koch, J. Dziaduszek, S. Urban, „Terahertz and optical properties of nematic mixtures composed of liquid crystal isothiocyanates, fluorides and cyanides“, *J. Mater. Chem. C* **1**, Nr. 29, S. 4457, 2013.
- N. Born, M. Reuter, M. Koch, M. A. Scheller, „High-Q terahertz bandpass filters based on coherently interfering metasurface reflections.“, *Opt. Lett.* **38**, Nr. 6, S. 908–910, 2013.
- J. Heine, M. Hołyńska, M. Reuter, B. Haas, S. Chatterjee, M. Koch, K. I. Gries, K. Volz, S. Dehnen, „In(SAr) 3 As a Building Block for 3D and Helical Coordination Polymers“, *Cryst. Growth Des.* **13**, Nr. 3, S. 1252–1259, 2013.
- M. Reuter, N. Vieweg, B. M. Fischer, M. Mikulicz, M. Koch, K. Garbat, R. Dąbrowski, „Highly birefringent, low-loss liquid crystals for terahertz applications“, *APL Mater.* **1**, Nr. 1, S. 012107, 2013.
- K. Altmann, M. Reuter, K. Garbat, M. Koch, R. Dąbrowski, I. Dierking, „Polymer stabilized liquid crystal phase shifter for terahertz waves“, *Opt. Express* **21**, Nr. 10, S. 67–68, 2013.
- N. Vieweg, B. M. Fischer, M. Reuter, P. Kula, R. Dąbrowski, M. a Celik, G. Frenking, M. Koch, P. U. Jepsen, „Ultrabroadband terahertz spectroscopy of a liquid crystal“, *Opt. Express* **20**, Nr. 27, S. 28249–56, 2012.
- Scherger, M. Reuter, M. A. Scheller, K. Altmann, N. Vieweg, R. Dąbrowski, J. A. Deibel, M. Koch, „Discrete Terahertz Beam Steering with an Electrically Controlled Liquid Crystal Device“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **33**, Nr. 11, S. 1117–1122, 2012.

- F. Chen, J. M. Nölle, S. Wietzke, M. Reuter, S. Chatterjee, M. Koch, S. Agarwal, „A Fast Degrading Odd-Odd Aliphatic Polyester-5,7 Made by Condensation Polymerization for Biomedical Applications“, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2011.
- S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, T. Jung, D. Kraft, S. Chatterjee, B. M. Fischer, M. Koch, „Terahertz spectroscopy on polymers: A review of morphological studies“, *J. Mol. Struct.* **1006**, Nr. 1–3, S. 41–51, 2011.
- S. Wietzke, M. Reuter, N. Nestle, E. Klimov, U. Zadok, B. M. Fischer, M. Koch, „Analyzing Morphology and Thermal History of Polybutylene Terephthalate by THz Time-domain Spectroscopy“, *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves* **32**, Nr. 7, S. 952–959, 2011.
- S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, T. Jung, J. Hehl, D. Kraft, S. Chatterjee, A. Greiner, M. Koch, „Thermomorphological study of the terahertz lattice modes in polyvinylidene fluoride and high-density polyethylene“, *Appl. Phys. Lett.* **97**, Nr. 2, S. 022901, 2010.
- S. Wietzke, C. Jansen, T. Jung, M. Reuter, B. Baudrit, M. Bastian, S. Chatterjee, M. Koch, „Terahertz time-domain spectroscopy as a tool to monitor the glass transition in polymers“, *Opt. Express* **17**, Nr. 21, S. 19006–19014, 2009.

Konferenzbeiträge

- K. Srivastava, M. K. R. Shimpi, A. Srivastava, V. Gupta, P. Tandon, S. P. Velaga, M. Reuter, M. Koch, „Study of molecular structure and terahertz spectra of intermolecular hydrogen bonded paracetamol oxalic acid cocrystal using DFT and AIM approach“, *2015 AAPS Annual Meeting and Exposition*, Orlando, 2015.
- M. Reuter, N. Vieweg, B. M. Fischer, K. Garbat, R. Dąbrowski, M. Koch, „High-birefringence liquid crystals for terahertz devices“, *2nd Annual Conference of COST Action MP1204 and International Conference on Semiconductor Mid-IR Materials and Optics*, Marburg, 2014.
- M. Reuter, N. Vieweg, B. M. Fischer, K. Garbat, R. Dąbrowski, M. Koch, „Liquid crystals for terahertz devices“, *5th Workshop on Liquid Crystals for Photonics*, Erice, 2014.
- V. Gupta, M. Reuter, M. Koch, P. Tandon, „Analysis of polymorphism in the pharmaceutical compounds using THz time domain spectroscopy and theoretical modeling“, *24th International Conference on Raman Spectroscopy*, Jena, 2014.

-
- M. Reuter, N. Vieweg, B. M. Fischer, P. Kula, R. Dabrowski, M. A. Celik, G. Frenking, M. Koch, P. U. Jepsen, „Far-infrared spectroscopy of liquid crystals“, *XX Conference on Liquid Crystals - Chemistry, Physics and Applications*, Mikolajki, 2013.
 - M. Reuter, N. Vieweg, B. M. Fischer, P. Kula, R. Dabrowski, M. A. Celik, G. Frenking, M. Koch, P. U. Jepsen, „Spectroscopic investigation of the far-infrared properties of liquid crystals“, *IRMMW-THz*, Mainz, 2013.
 - N. Born, A. Velauthapillai, M. Reuter, M. Koch, M. A. Scheller, „High-Q, easy-to-realize terahertz bandpass filters based on Fabry-Pérot reflections between meta-surfaces“, *IRMMW-THz*, Mainz, 2013.
 - K. Altmann, M. Reuter, N. Vieweg, K. Garbat, R. Dabrowski, J. Dziaduszek, M. Koch, I. Dierking, „THz characterization of polymer stabilized liquid crystal devices“, *24th International Liquid Crystal Conference*, Mainz, 2012.
 - K. Garbat, M. Reuter, N. Vieweg, R. Dabrowski, J. Dziaduszek, S. Urban, M. Koch, „Birefringence of selected liquid crystal families in the visible and in the terahertz frequency range“, *24th International Liquid Crystal Conference*, Mainz, 2012.
 - M. Reuter, K. Altmann, N. Vieweg, B. M. Fischer, K. Garbat, R. Dabrowski, M. Koch, „Highly Birefringent Liquid Crystal at THz Frequencies“, *IRMMW-THz*, Wollongong, 2012.
 - M. Reuter, K. Altmann, N. Vieweg, K. Garbat, R. Dabrowski, M. Koch, „High Birefringent Liquid Crystal for THz Applications“, *German Microwave Conference*, Ilmenau, 2012.
 - M. Reuter, K. Altmann, N. Vieweg, K. Garbat, R. Dabrowski, J. Dziaduszek, M. Koch, I. Dierking, „Polymer stabilized liquid crystal devices at THz frequencies“, *IRMMW-THz*, Wollongong, 2012.
 - B. M. Fischer, S. Wietzke, M. Reuter, N. Nestle, E. Klimov, M. Koch, „Morphological Analyses of Polybutylene Terephthalate by Terahertz Time-domain Spectroscopy“, *IRMMW-THz*, Houston, 2011.
 - R. Dabrowski, J. Parka, S. Urban, K. Garbat, U. Chodorow, M. Reuter, N. Vieweg, M. Koch, „Dielectric properties of selected liquid crystal families in the visible and THz frequency range“, *19th Conference on Liquid Crystals*, Miedzyzdroje, 2011.
 - S. Wietzke, M. Reuter, B. M. Fischer, M. Koch, „Detecting morphological changes in polymers by THz time-domain spectroscopy“, *6e Journees THz*, La Grande Motte, 2011.

- S. Wietzke, M. Reuter, C. Jansen, T. Jung, S. Chatterjee, B. M. Fischer, K. Wiesauer, M. Koch, „Morphological Studies on Polymers using Terahertz time-domain Spectroscopy“, *Advances in Polymer Science and Technology 2*, Linz, 2011.
- M. Reuter, S. Wietzke, C. Jansen, T. Jung, J. Hehl, D. Kraft, S. Chatterjee, A. Greiner, M. Koch, „Temperature dependent behavior of the THz lattice modes in polyvinylidene flouride and high density polyethylene“, *3rd Scientific EOS Annual Meeting*, Paris, 2010.
- S. Wietzke, C. Jansen, N. Krumbholz, O. Peters, N. Vieweg, C. Jördens, M. Scheller, D. Romeike, T. Jung, M. Reuter, S. Chatterjee, M. Koch, „Terahertz Spectroscopy - A Powerful Tool for the Characterization of Plastic Materials“, *10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, Potsdam, 2010.
- S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, D. Kraft, S. Chatterjee, M. Koch, „Glass-Transition-Induced Lattice Mode Shifts in PVDF and HDPE Observed with Terahertz Time-Domain Spectroscopy“, *IRMMW-THz*, Rome, 2010.
- T. Jung, S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, S. Chatterjee, B. Baudrit, M. Bastian, M. Koch, „Investigating the glass transition of polymers with terahertz time-domain spectroscopy“, *TERA-MIR*, Turunc-Marmaris, 2009.

Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Name	Marco Reuter
Geburtsdatum	21.06.19985
Geburtsort	Hünfeld

Werdegang

Seit 10/2010	Promotion Philipps-Universität Marburg Arbeitsgruppe Experimentelle Halbleiterphysik (Prof. Martin Koch)
04/2005 – 09/2010	Studium der Physik Philipps-Universität Marburg Abschluss: Diplom-Physiker Diplomarbeit: „THz-Spektroskopie an Polymeren“
06/2004	Abitur Wigbertschule Hünfeld